

**Über die Synthese und Struktur  
neuer ternärer und quaternärer Fluorozirkonate (IV) und  
-hafnate(IV) mit zweiwertigem  
Kupfer, Samarium, Titan, Vanadium und Ytterbium**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Justus-Liebig-Universität Gießen  
(Fachbereich Chemie)

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Marcus Kraus  
aus Linden

Gießen 2000

## **D 26**

Dekan	:	Prof. Dr. Wolfgang Laqua
1. Berichterstatter	:	Prof. Dr. Bernd G. Müller
2. Berichterstatter	:	Prof. emer. Dr. Dr. h.c. mult. Rudolf Hoppe
Tag der mündlichen Prüfung	:	25.2.2000

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>I. EINLEITUNG</b> .....	1
<b>II. ALLGEMEINER TEIL</b> .....	3
1. Vorbemerkungen .....	3
1.1. Zirkonate/Hafnate des Typs $M^{II}M^{IV}F_6$ ( $M^{IV} = \text{Zr, Hf}$ ) .....	3
1.2. Zirkonate/Hafnate des Typs $M^IM^{II}M^{IV}F_7$ ( $M^{IV} = \text{Zr, Hf}$ ).....	5
1.3. Zirkonate/Hafnate des Typs $\text{Na}M^{II}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ( $M^{II} = \text{Ba, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Ag, Zn}$ ).....	6
2. Arbeiten unter Schutzgas.....	8
2.1. Die Reinigung und Trocknung von Argon .....	8
2.2. Die Verteilerapparatur .....	8
2.3. Die Umfüllapparatur .....	9
2.4. Der Argon-Handschuhkasten .....	10
3. Fluorierungsmethoden.....	12
3.1. Fluorierung im verdünnten Fluorstrom .....	12
3.2. Die Fluorierungsapparatur .....	12
3.3. Die Rohröfen.....	14
3.4. Die Handhabung der Proben.....	14
3.5. Fluorierung im Autoklaven .....	15
3.5.1. Der Monelautoklav .....	15
3.5.2. Das Arbeiten mit dem Monelautoklaven .....	16
3.5.3. Das Beschicken des Autoklaven mit $\text{F}_2$ , HF, $\text{BF}_3$ etc. ....	17
3.5.4. Das Tempern der Autoklaven .....	20
3.5.5. Das Öffnen der Autoklaven .....	20
3.6. Die Handhabung der Fluoride nach Druckfluorierung .....	20
4. Darstellung der Ausgangsverbindungen .....	21
4.1. KF .....	21
4.2. NaF .....	21

4.3. $TiF_4$ .....	21
4.4. $CuF_2$ .....	21
4.5. $ZrF_4$ .....	22
4.6. $HfF_4$ .....	22
4.7. $VF_3$ .....	22
4.8. $SmF_3$ .....	22
5. Methoden der Einkristallzüchtung .....	24
5.1. Festkörperreaktionen .....	24
5.2. Die Heliumlichtbogenschweißanlage .....	25
5.3. Reaktionsaufbau .....	26
5.4. Handhabung und Isolierung der Einkristalle .....	27
6. Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern .....	29
6.1. Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff .....	29
6.2. Parameter von Pulverdiffraktogrammen .....	30
6.2.1. Relative Intensität von Reflexen .....	30
6.2.2. Reflexlagen .....	31
6.3. Auswertung von Guinierdiffraktogrammen .....	32
7. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen .....	33
7.1. Filmmethoden .....	33
7.1.1. Drehkristallmethode nach WEISSENBERG .....	34
7.1.2. Präzessionsmethode nach BÜRGER .....	34
7.2. Vierkreisdiffraktometer .....	36
7.3. Röntgenstrukturanalyse .....	38
7.3.1. Der Strukturfaktor .....	39
7.3.2. Strukturaufklärung .....	40
7.3.3. Die Pattersonfunktion .....	40
7.3.4. Direkte Methoden .....	42
7.3.5. Differenzfouriersynthese .....	44

7.3.6. Gütefaktoren einer Strukturlösung.....	44
7.3.7. Der anisotrope Temperaturfaktor.....	44
7.3.8. Die Absorptionskorrektur .....	45
8. Magnetische Messung .....	46
9. Beschreibung von Kristallstrukturen .....	49
9.1. Ionenradien.....	49
9.2. Koordinationszahlen.....	50
9.3. Motive der gegenseitigen Zuordnung .....	50
9.4. Strukturbeschreibung.....	51
10. Der Madelungsanteil der Gitterenergie.....	52
11. Verwendete Rechnerprogramme .....	54
<b>III. SPEZIELLER TEIL.....</b>	<b>55</b>
1. NaVHf <sub>2</sub> F <sub>11</sub> .....	55
1.1. Vorbemerkung .....	55
1.2. Darstellung der Verbindung .....	55
1.3. Röntgenographische Untersuchungen .....	56
1.4. Strukturbeschreibung.....	63
1.4.1. Primärstruktur .....	63
1.4.2. Sekundärstruktur.....	63
1.4.3. Tertiärstruktur .....	64
1.5. Maple .....	65
1.6. Schlußbemerkung.....	65
2. TiM <sup>IV</sup> F <sub>6</sub> (M <sup>IV</sup> = Zr, Hf) und NaTiHf <sub>2</sub> F <sub>11</sub> .....	66
2.1. Vorbemerkung .....	66
2.2. Darstellung der Verbindungen .....	66
2.2.1. Darstellung TiZrF <sub>6</sub> .....	66
2.2.2. Darstellung von TiHfF <sub>6</sub> .....	67

2.2.3. Darstellung von $\text{NaTiHf}_2\text{F}_{11}$ .....	67
2.3. Röntgenographische Untersuchungen .....	68
2.3.1. $\text{TiZrF}_6$ .....	68
2.3.2. $\text{TiHfF}_6$ .....	68
2.3.3. $\text{NaTiHf}_2\text{F}_{11}$ .....	68
2.4. Strukturbeschreibung von $\text{TiM}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) und $\text{NaTiHf}_2\text{F}_{11}$ .....	89
2.4.1. Primär-/Sekundärstruktur von $\text{TiM}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) .....	89
2.4.2. Tertiärstruktur von $\text{TiZr/HfF}_6$ .....	90
2.5. Magnetische Eigenschaften .....	91
2.6. Maple .....	93
2.7. Schlußbemerkung .....	94
3. $\text{KCuM}^{\text{IV}}\text{F}_7$ ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$ ) .....	95
3.1. Vorbemerkung .....	95
3.2. Darstellung von $\text{KCuZrF}_7$ .....	95
3.3. Darstellung von $\text{KCuHfF}_7$ .....	95
3.4. Röntgenographische Untersuchungen .....	96
3.5. Strukturbeschreibung .....	106
3.5.1. Primärstruktur .....	106
3.5.2. Sekundärstruktur .....	108
3.5.3. Tertiärstruktur .....	108
3.5.4. Vergleich zwischen $\text{KM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_7$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}^{2+}, \text{V}^{2+}$ ; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$ ), $\text{M}^{\text{I}}\text{MnZrF}_7$ ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Tl}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$ ) und $\text{KCuM}^{\text{IV}}\text{F}_7$ ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$ ) .....	110
3.6. Maple .....	111
3.7. Schlußbemerkung .....	112
4. $\text{SmHfF}_6$ .....	113
4.1. Vorbemerkung .....	113
4.2. Darstellung von $\text{SmHfF}_6$ .....	113
4.3. Röntgenographische Untersuchungen .....	113
4.4. Strukturbeschreibung .....	120

4.4.1. Primärstruktur .....	120
4.4.2. Sekundärstruktur .....	121
4.4.3. Tertiärstruktur .....	121
4.5. Maple .....	122
4.6. Schlußbemerkung .....	123
5. "Na <sub>4</sub> YbZr <sub>3</sub> F <sub>18</sub> " .....	124
5.1. Vorbemerkung .....	124
5.2. Darstellung von "Na <sub>4</sub> YbZr <sub>3</sub> F <sub>18</sub> " .....	124
5.3. Röntgenographische Untersuchungen .....	125
5.4. Strukturbeschreibung .....	130
5.4.1. Primärstruktur .....	130
5.4.2. Sekundärstruktur .....	132
5.4.3. Tertiärstruktur .....	133
5.5. Maple .....	134
5.6. Schlußbemerkung .....	134
6. Zusammenfassung .....	135
<b>IV. LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	137

# I. Einleitung

Elementares Fluor besitzt die höchste Elektronegativität aller Elemente des Periodensystems. Die Chemie dieses Elementes ist von extremer Reaktivität und außerordentlicher Oxidationskraft geprägt. Auf den ersten Blick erscheint es in diesem Lichte paradox, gerade niedervalente Verbindungen, wie in der vorliegenden Arbeit geschehen, mit diesem Element darstellen zu wollen.

Das Element Fluor (von lat. *fluvius* = Fluß; *fluore* = fließen, da Flußspat  $\text{CaF}_2$  schon seit langer Zeit als Flußmittel bei der Erzgewinnung dient) wurde im Jahre 1886 von dem französischen Chemiker HENRI MOISSAN durch Elektrolyse von Kaliumfluorid in flüssigem Fluorwasserstoff erstmals dargestellt. Verbindungen des Fluors waren allerdings schon früher bekannt. So konnten GAY-LUSSAC und THENARD bereits im Jahre 1809 Flußsäure durch Umsetzung von Flußspat und Schwefelsäure gewinnen. 1810 postulierte AMPERE durch den Ähnlichkeitsvergleich von Chlorwasserstoff und Flußsäure zumindest ein Elementhomologes.

Die systematische Fluorchemie begann in den zwanziger Jahren mit den Untersuchungen vieler binärer Fluoride durch OTTO RUFF. Nach dem zweiten Weltkrieg wurde die anorganische Fluorforschung vor allem durch die deutschen Chemiker WILHELM KLEMM und RUDOLF HOPPE maßgeblich bestimmt. Die sicherlich spektakulärste Verbindung, die in dieser Tradition dargestellt werden konnte, ist wohl das von Hoppe 1962 synthetisierte Xenondifluorid  $\text{XeF}_2$ , mit dem die bis dahin gültige Anschauung, Edelgase gingen keine chemischen Verbindungen ein, widerlegt wurde.

Das Einsatzspektrum der Fluorverbindungen in der Technik ist breit gefächert. Die bekanntesten Anwendungen stellen sicherlich das TEFLON (Polytetrafluorethylen) als temperaturbeständige und chemisch resistentes Beschichtungsmaterial und die Gruppe der Freone als Kühlmittel aber auch Hauptverursacher des radikalischen Ozonabbaus in der Stratosphäre dar. Des weiteren spielen Verbindungen wie  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{BF}_3$ , HF oder  $\text{WF}_6$  bei der Herstellung der leitenden Beschichtungen mittels CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) eines Siliciumwafers zur Herstellung von Mikroprozessoren eine wichtige Rolle.



Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der Darstellung neuer niedervalenter Übergangsmetallfluorozirkonate bzw. -hafnate.

Zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit sind mehr als 120 Fluorozirkonate bzw. -hafnate bekannt [1]. Eine Einteilung dieser Verbindung kann über das F : Zr bzw. F : Hf-Verhältnis getroffen werden. Die Varianz dieses Verhältnisses erstreckt sich hierbei von F : Zr = 4 bzw. F : Hf = 4 bis F : Zr = 8 bzw. F : Hf = 8. Die Koordinationszahlen C.N. für  $M^{IV}$  betragen hierbei 6, 7 oder 8. Betrachtet man nur ternäre Phasen des Formeltyps  $M^{II}M^{IV}F_6$  ( $M^{IV} = \text{Zr, Hf}$ ), beobachtet man eine erstaunliche Toleranz dieser Strukturmatrix (Ordnungsvariate des  $\text{ReO}_3$ -Typs) gegenüber der Größe des Kations  $M^{II}$ . So bleibt die Anordnung der Teilchen bei Einbau relativ kleiner Kationen (z.B.  $\text{Ni}^{2+}$  mit  $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,83 \text{ \AA}$ ) bis hin zu vergleichsweise großen Ionen (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$  mit  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1,14 \text{ \AA}$ ) unverändert.

## II. Allgemeiner Teil

### 1. Vorbemerkungen

#### 1.1. Zirkonate/Hafnate des Typs $M^{II}M^{IV}F_6$ ( $M^{IV} = \text{Zr, Hf}$ )

Strukturell lassen sich diese Verbindungen in zwei große Gruppen einteilen [2] :

1.  $\text{ReO}_3$ -Struktur (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ ) mit statistischer Verteilung der  $M^{II}$  und  $M^{IV}$  auf den Kationenplätzen bzw. geordnete  $\text{ReO}_3$ -Überstruktur (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  siehe Tabelle 1)
2.  $\text{LiSbF}_6$ -Struktur (Raumgruppe  $R\bar{3}$ , siehe Tabelle 1)

Bei einigen wenigen Verbindungen wird noch die  $\text{RbPaF}_6$ -Struktur [3] (Raumgruppe  $Cmma$ ) realisiert (siehe Tabelle 2). Weiterhin erfolgt beim Einbau eines Jahn-Teller instabilen Kations  $M^{II}$  wie z.B.  $\text{Cr}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^{2+}$  in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur die Ausbildung weiterer von der geordneten  $\text{ReO}_3$ -Überstruktur bzw. der  $\text{LiSbF}_6$ -abgeleiteten Phasen.

**Tabelle 1 :** Bisher bekannte Übergangsmetallzirkonate und –hafnate des Typs  $M^{II}ZrF_6$  bzw.  $M^{II}HfF_6$  der 3d-Metallreihe in der geordneten  $ReO_3$ -Über- bzw.  $LiSbF_6$ -Struktur (\*). Tetragonale Strukturvariante der geordneten  $ReO_3$ -Überstruktur(\*\*).

Verbindung	a [Å]	c [Å] *	$V_z$ [Å <sup>3</sup> ]	$r_{M2+/Zr4+}$
NiZrF <sub>6</sub>	7,940	-	125,2	0,83 / 0,86 = 0,965
CuZrF <sub>6</sub>	7,939	-	125,1	0,87 / 0,86 = 1,012
ZnZrF <sub>6</sub>	7,995	-	127,8	0,88 / 0,86 = 1,023
CoZrF <sub>6</sub>	7,989	-	127,5	0,79 / 0,86 = 0,919
FeZrF <sub>6</sub>	8,081	-	131,9	0,75 / 0,86 = 0,872
MnZrF <sub>6</sub>	8,180	-	136,8	0,81 / 0,86 = 0,942
CrZrF <sub>6</sub> (T ≥ 120°C)	8,144	-	134,1	0,87 / 0,86 = 0,965
CrZrF <sub>6</sub> **	5,760	7,919	131,4	
VZrF <sub>6</sub>	8,120	-	133,9	0,93 / 0,86 = 1,081
NiHfF <sub>6</sub> (T ≥ 177°C)	7,920		124,2	0,83 / 0,85 = 0,976
NiHfF <sub>6</sub> *	5,428	13,842		
CuHfF <sub>6</sub>	7,940	-	125,2	0,87 / 0,85 = 1,024
ZnHfF <sub>6</sub> *	5,510	13,891		0,88 / 0,85 = 1,035
CoHfF <sub>6</sub> (T ≥ 60°C)	8,000	-	128,0	0,79 / 0,85 = 0,929
CoHfF <sub>6</sub> *	5,549	13,943		
FeHfF <sub>6</sub>	8,060	-	130,9	0,75 / 0,85 = 0,882
FeHfF <sub>6</sub> (T ≤ -20°C) *	5,614	14,03		
MnHfF <sub>6</sub>	8,160	-	135,8	0,81 / 0,85 = 0,953
MnHfF <sub>6</sub> (T ≤ -93°C) *	5,729	14,11		
CrHfF <sub>6</sub> (T ≥ 60°C)	8,082	-	131,9	0,87 / 0,85 = 0,977
CrHfF <sub>6</sub> **	5,725	7,884	128,9	
VHfF <sub>6</sub>	8,040	-	129,9	0,93 / 0,85 = 1,094

Orthorhombische Verbindungen dieses Formeltyps in der  $RbPaF_6$ -Struktur wurden von HOPPE und MEHLHORN [4] dargestellt.

**Tabelle 2 :** Bisher bekannte Zirkonate und –Hafnate des Typs  $M^{II}ZrF_6$  bzw.  $M^{II}HfF_6$  mit RbPaF<sub>6</sub>-Struktur.

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V <sub>z</sub> [Å <sup>3</sup> ]	r <sub>M2+/Zr4+</sub>
SrZrF <sub>6</sub>	7,54	10,88	5,32	109,1	1,50/0,98 = 1,531
BaZrF <sub>6</sub>	7,68	11,35	5,51	120,1	1,66/0,98 = 1,694
PbZrF <sub>6</sub>	7,54	11,11	5,30	111,0	1,54/0,98 = 1,571
EuZrF <sub>6</sub>	7,55	10,94	5,33	110,1	1,49/0,98 = 1,520

### 1.2. Zirkonate/Hafnate des Typs $M^IM^{II}M^{IV}F_7$ ( $M^{IV} = Zr, Hf$ )

Das erste Zirkonat/Hafnat des Formeltyps  $M^IM^{II}M^{IV}F_7$  ( $M^{IV} = Zr, Hf$ ) wurde in Form von NaBaZrF<sub>7</sub> [5] dargestellt. Die Strukturbestimmung erfolgte hier allerdings lediglich an Pulvern via Rietveld-Verfeinerung. Diese enthält infinite Zick-Zack-Ketten, aufgebaut aus nahezu regulären [NaF<sub>8</sub>]-Würfeln. Diese Zick-Zack-Ketten werden über Zr<sup>4+</sup>-Kationen verknüpft, die siebenfach in Form einer fast regulären pentagonalen Bipyramide von F<sup>-</sup>-Ionen koordiniert sind. Diese über Zr<sup>4+</sup>-Kationen verknüpfte Zick-Zack-Ketten bilden nun die ganze Struktur durchziehende Kanäle, in denen alternierend jeweils ein Ba<sup>2+</sup> und ein Fluorion eingelagert sind. Für die Ba<sup>2+</sup> Kationen ergibt sich daraus die Koordinationszahl C.N. = 12. Das Koordinationspolyeder läßt sich näherungsweise als zweifach überkappedes, pentagonales Prisma beschreiben.

Weiterhin konnten Verbindungen KPdM<sup>IV</sup>F<sub>7</sub> ( $M^{IV} = Zr, Hf$ ) [6] und KVZrF<sub>7</sub> [7] dargestellt werden. Die Struktur enthält nahezu reguläre PdF<sub>6</sub>-Oktaeder sowie pentagonale Bipyramiden M<sup>IV</sup>F<sub>7</sub>, die über gemeinsame Kanten zu Polyederdoppel gemäß [PdM<sup>IV</sup>F<sub>11</sub>] verknüpft werden. Diese Polyederdoppel bilden über gemeinsame Ecken eine Raumnetzstruktur. Entlang [010] befinden sich hier ebenfalls Kanäle, in denen die K<sup>+</sup>-Ionen eingelagert sind.

Schließlich sind – wiederum mit eigener Struktur – eine Reihe komplexer Fluoride dieses Formeltyps M<sup>I</sup>MnZrF<sub>7</sub> ( $M^I = Rb, K, Tl, NH_4$ ) [8] bekannt. Hierbei sind Zr<sup>4+</sup> und Mn<sup>2+</sup> jeweils von sieben F<sup>-</sup>-Ionen pentagonal-bipyramidal koordiniert, die Ketten kantenverknüpfter [ZrF<sub>7</sub>]- und [MnF<sub>7</sub>]-Polyeder bilden, welche dann über gemeinsame Ecken zu Schichten orthogonal zu [010] verbunden sind. Diese parallelen Schichten wiederum sind über gemeinsame Ecken entlang [010] verknüpft und bilden entlang dieser Richtung Kanäle aus, in denen die M<sup>+</sup>-Ionen eingelagert sind. Die Gitterparameter der bisher bekannten Verbindungen dieser Zusammensetzung sind in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3 :** Zirkonate und Hafnate des Typs  $M^I M^{II} Zr/HfF_7$ 

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten [pm]	$V_z [\text{\AA}^3]$
NaBaZrF <sub>7</sub>	Pnma (Nr.62)	a = 911,8 b = 555,6 c = 1123,6	142,3
KPdZrF <sub>7</sub>	Pnna (Nr.52)	a = 1132,3 ; b = 797,5; c = 639,8	144,5
KPdHfF <sub>7</sub>	Pnna (Nr.52)	a = 1136,1 ; b = 796,4; c = 638,8	144,5
KVZrF <sub>7</sub>	Pnna (Nr.52)	a = 1109,8 ; b = 788,0; c = 648,0	141,7
TlMnZrF <sub>7</sub>	P2 <sub>1</sub> /m (Nr. 11)	a = 644,3; b = 825,7; c = 644,1; $\beta = 117,9^\circ$	151,4
RbMnZrF <sub>7</sub>	P2 <sub>1</sub> /m (Nr. 11)	a = 644,6; b = 824,8; c = 641,8 ; $\beta = 117,9^\circ$	150,8
NH <sub>4</sub> MnZrF <sub>7</sub>	P2 <sub>1</sub> /m (Nr. 11)	a = 642,0; b = 821,9; c = 641,5; $\beta = 117,9^\circ$	149,6
KMnZrF <sub>7</sub>	P2 <sub>1</sub> /m (Nr. 11)	a = 1075,5; b = 815,3; c = 662,9; $\beta = 90,41^\circ$	145,3

### 1.3. Zirkonate/Hafnate des Typs $NaM^{II}Zr_2F_{11}$ ( $M^{II} = Ba, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Ag, Zn$ )

Alle Verbindungen dieses Typs kristallisieren monoklin (Raumgruppe C2/m) [9],[10] ausgenommen NaAgZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> [11], NaCuZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> [9] und NaBaZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> [12]. Hier bedingt im Falle von NaAgZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> und NaCuZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> die Jahn-Teller Verzerrung der d<sup>9</sup>-Systeme eine lokale Symmetrierniedrigung, die hier zur Raumgruppe  $P\bar{1}$  führt, allerdings weisen die monoklinen und triklinen Strukturen die prinzipiell gleiche Anordnung aller Teilchen auf.

Hierin treten [ZrF<sub>7</sub>]-Polyeder (wiederum pentagonale Bipyramiden) zu kantenverknüpften [Zr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]-Einheiten zusammen, die über Ecken zu unendlichen Ketten verbunden sind. Diese werden zu Schichten senkrecht zu [210] abwechselnd über die Kanten hexagonaler Bipyramiden [NaF<sub>8</sub>] bzw. die Ecken der [M<sup>II</sup>F<sub>6</sub>]-Oktaeder verbunden. Die Stapelung der Schichten (verbrückt über transständige F<sup>-</sup> der jeweiligen Polyeder) erfolgt nach dem Motiv ABCDA... .

Die bislang bekannten Zirkonate des Typs  $NaM^{II}Zr_2F_{11}$  sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

**Tabelle 4 :** Zirkonate des Typs  $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ 

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten [pm]	$V_z [\text{\AA}^3]$
$\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$	$I4_1/a$	$a = 822,3; c = 2361,0$	199,6
$\text{NaTiZr}_2\text{F}_{11}$	$C2/m$	$a = 920,2; b = 682,1; c = 777,1; \beta = 116,2^\circ$	218,7
$\text{NaVZr}_2\text{F}_{11}$	$C2/m$	$a = 913,6; b = 677,3; c = 778,4; \beta = 116,2^\circ$	216,1
$\text{NaMnZr}_2\text{F}_{11}$	$C2/m$	$a = 913,1; b = 677,5; c = 776,9; \beta = 116,2^\circ$	215,6
$\text{NaFeZr}_2\text{F}_{11}$	$C2/m$	$a = 906,9; b = 673,6; c = 775,7; \beta = 116,2^\circ$	212,4
$\text{NaCoZr}_2\text{F}_{11}$	$C2/m$	$a = 903,7; b = 670,0; c = 772,5; \beta = 116,3^\circ$	209,7
$\text{NaNiZr}_2\text{F}_{11}$	$C2/m$	$a = 900,2; b = 667,5; c = 770,9; \beta = 116,2^\circ$	207,8
$\text{NaPdZr}_2\text{F}_{11}$	$C2/m$	$a = 922,0; b = 685,8; c = 782,1; \beta = 116,0^\circ$	222,2
$\text{NaCuZr}_2\text{F}_{11}$	$P\bar{1}$	$a = 556,2; b = 563,1; c = 771,2;$ $\alpha = 111,0^\circ; \beta = 97,4^\circ; \gamma = 106,4^\circ$	209,1
$\text{NaAgZr}_2\text{F}_{11}$	$P\bar{1}$	$a = 780,9; b = 570,0; c = 583,2;$ $\alpha = 106,1^\circ; \beta = 111,5^\circ; \gamma = 96,6^\circ$	225,1
$\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$	$C2/m$	$a = 902,5; b = 669,5; c = 772,1; \beta = 116,2^\circ$	209,3

## **2. Arbeiten unter Schutzgas**

Ein wesentlicher Bestandteil des Arbeitens mit Fluoriden besteht darin, die Ausgangs- oder Endsubstanzen vor der Umgebungsluft zu schützen, da diese häufig sehr leicht mit dem darin enthaltenem Sauerstoff (bei niedervalenten Verbindungen) oder Wasser reagieren. Die Handhabung muß also ausschließlich unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Beginnend mit der Darstellung der Edukte, über das Ansetzen der Reaktionsmischung bis hin zur Behandlung der Endprodukte müssen hierfür geeignete Apparaturen eingesetzt werden, die im Folgenden beschrieben werden.

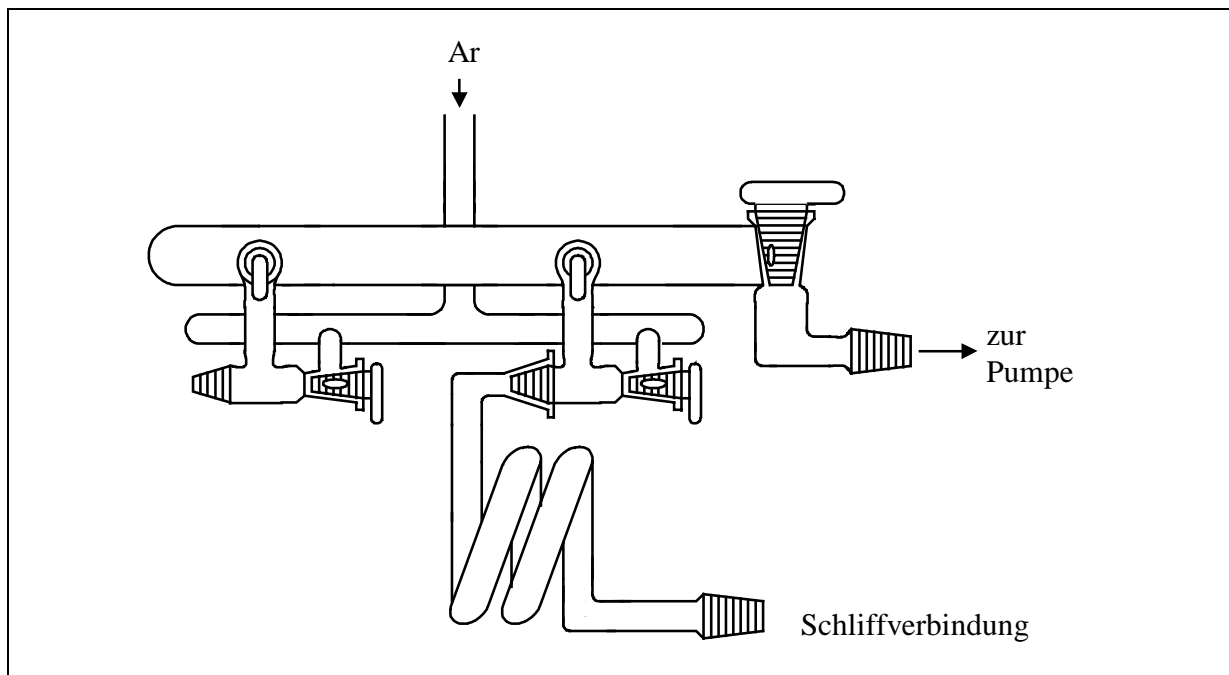
### **2.1. Die Reinigung und Trocknung von Argon**

Da das käufliche Argon (Firma MESSER-GRIESHEIM, Reinheitsgrad 99,996%) noch Spuren von Wasser, Sauerstoff und Stickstoff enthält, muß es zur Reinigung durch eine geeignete Apparatur geleitet werden, bevor es mit den jeweiligen Substanzen in Kontakt tritt. Dies erfolgt, indem es von der Gasbombe aus durch eine U-Rohr-Kaskade (Duranglas) geleitet wird, die zunächst mit Blaugel, dann mit festem Kaliumhydroxid (beide zur Grobentfernung des Wassers) anschließend durch Molekularsieb (Porenweite  $3\text{\AA}$ ) und  $\text{P}_2\text{O}_5$  gefüllt sind und endlich durch ein mit Titanschwamm beschicktes Quarzrohr, daß mittels Kantalofen auf einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  gehalten wird (Beseitigung der Reste an Sauerstoff und Stickstoff).

### **2.2. Die Verteilerapparatur**

Um das gereinigte Argon zu den zu handhabenden Ausgangs- bzw. Endsubstanzen zu leiten wird die in Abb. 1 dargestellte Verteilerapparatur benötigt. Hier können mittels Normschliffen (NS 14.5/23) gläserne Umfüll- bzw Bombenumfüllapparaturen (s.u.) gasdicht angesetzt werden.

Die dargestellte Verteilerapparatur besteht aus Duranglas und ist mit den Messingfittings der Gaszuleitung mittels Picein abgedichtet. Mit Hilfe dieser Verteilerapparatur ist es möglich zum einen über eine Drehschieber-Ölrotationspumpe der Firma LEYBOLD-HERAEUS ein Vakuum anzulegen und zum anderen mit Schutzgas zu fluten.



**Abb. 1 :** Aufbau der verwendeten Umfüllapparat

Die beschriebene Ölpumpe ist in der Lage ein Endvakuum von ca. 0.01 mbar zu erreichen. Die Vakuumdichtigkeit wurde mittels Funkenentladung überprüft bzw. abgeschätzt.

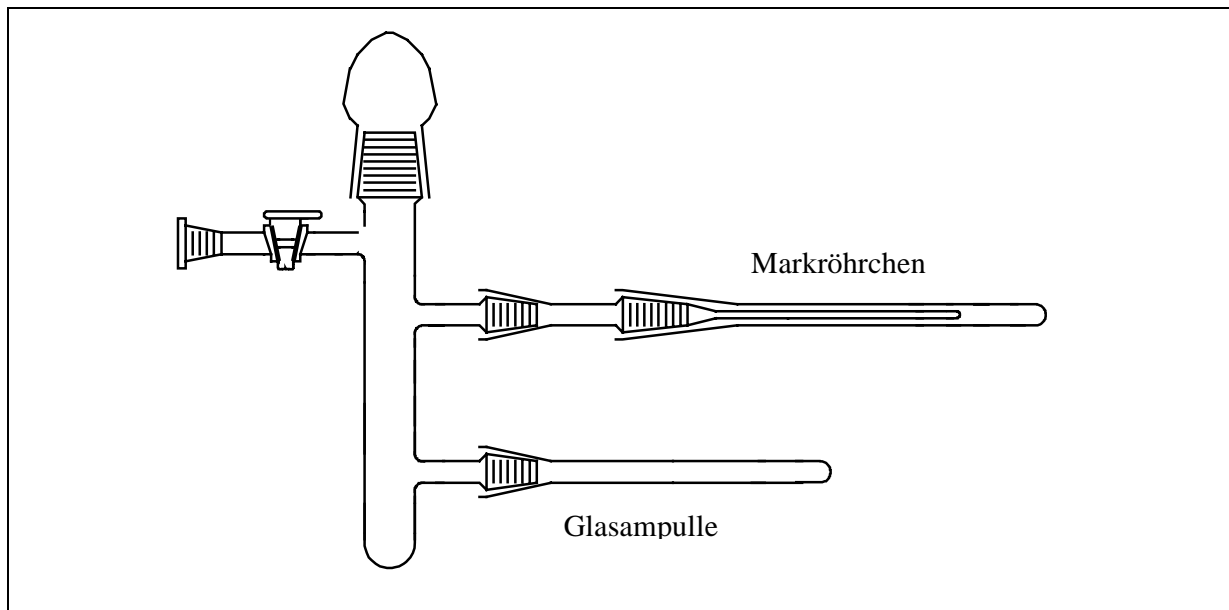
### 2.3. Die Umfüllapparat

Zur Aufbewahrung der Ausgangs- oder Endsubstanzen wurden praktisch immer Duranglasampullen (Innendurchmesser 7 mm) verwendet. Hierzu wurde ein entsprechendes Glasrohr an einer Seite gasdicht rundgeschmolzen und an der anderen Seite ein Normschliff (NS14.5/23) angesetzt. Um diese Glasampullen einerseits dicht anzuschließen und andererseits sie mit Argon beschicken zu können, wurde die in Abb. 2 dargestellte Umfüllapparat verwendet. Die Substanzen können dann im Argongegenstrom mittels Glasstab nach Abnehmen der Schliffkappe leicht in eine Ampulle portioniert und diese dann gasdicht abgeschmolzen werden.

Des Weiteren konnte hierbei ein Duranglasmarkröhrchen (Durchmesser 0,3 mm) angeschlossen werden. Das Markröhrchen wurde hierbei mittels Picein an einem Ansatzstück befestigt. Dieses besitzt an einer Seite einen Hülsenschliff (NS 14,5/23) zum Befestigen an die Umfüllapparat und an der anderen Seite einen Kernschliff (NS 14,5/23), dessen Ende zu einem schmalen Glasrohr zum Anbringen des Markröhrchens ausgezogen ist. An diesem ausgezogenen Glasstück befindet sich zum Druckausgleich eine kleine Öffnung im Glas. Auf diesen Kernschliff wird zuerst ein Aufsatzrohr geeigneter Größe angeschlossen, um das System abzudichten. Kleine Mengen der



Probe können dann leicht hierin abgefüllt und für röntgenographische Pulveraufnahmen verwendet werden.



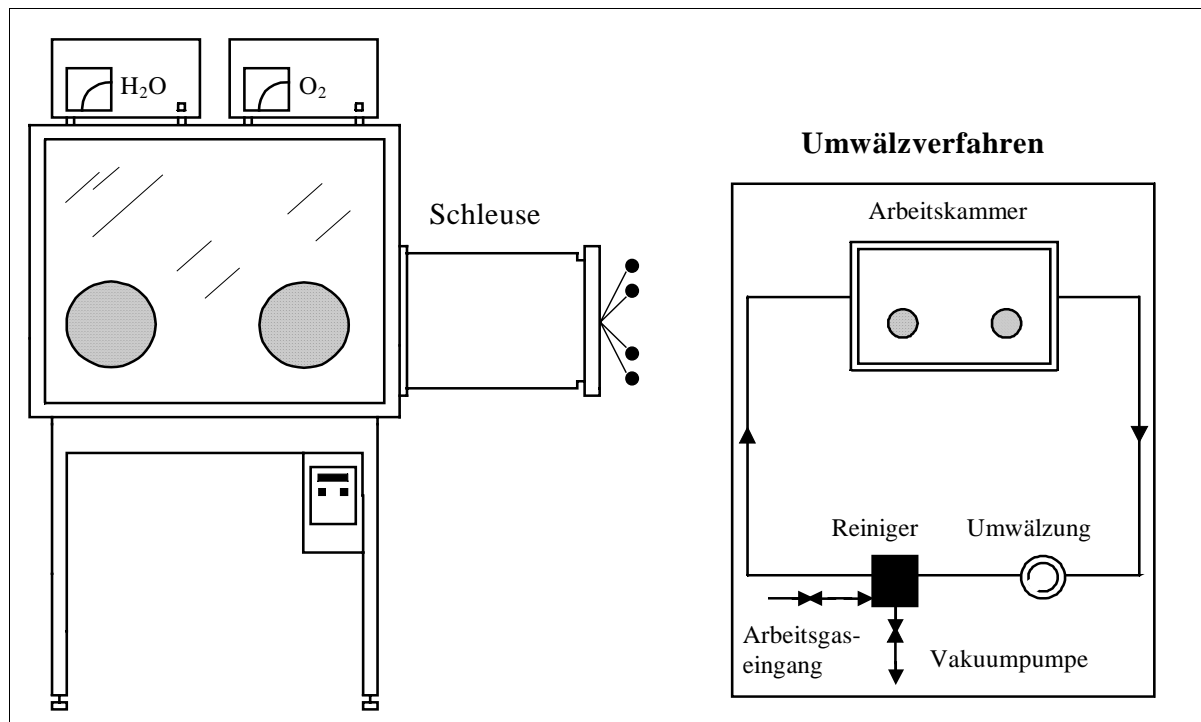
**Abb. 2 :** Aufbau einer Umfüllapparatur

Zur Vermeidung von Haftwasser an den Glasapparaturen, wird diese zum einen in einem Trockenschrank vor dem Einsatz bei einer Temperatur von ca. 130°C (Firma HERAEUS) gelagert und zum anderen nach erfolgtem Zusammenbau mehrmals mit einem Handbrenner bei angelegtem Vakuum ausgeheizt. Anschließend wird mit Argon geflutet und die gesamte Prozedur mehrmals wiederholt.

#### 2.4. Der Argon-Handschuhkasten

Zur Herstellung der Reaktionsgemenge wird ein argongefluteter Handschuhkasten (Glove-Box; Firma MBRAUN, München) benutzt. Der verwendete Handschuhkasten ist in Abb. 3 dargestellt.

Der Handschuhkasten besteht aus einem Metallgehäuse mit einem Sichtfenster, das zwei kreisrunde Öffnungen aufweist, an denen armlange Gummihandschuhe gasdicht befestigt sind. Des weiteren existiert eine evakuierbare Schleuse mit einer Außen- und einer Innentür. Die Abmessung der Schleuse lässt das Einbringen aller gängigen Apparaturen zu. Das Einbringen von benötigten Gegenständen erfolgt, indem man die Außentür öffnet, die benötigten Utensilien in die Schleuse legt und diese verschließt. Anschließend wird die Schleuse für etwa 15 Minuten evakuiert und mit Argon geflutet. Diese Prozedur erfolgt in der Regel dreimal. Dann können nach Öffnen der Innentür die Gegenstände entnommen und der Arbeitsgang begonnen werden.



**Abb. 3 :** Schematischer Aufbau des Argon-Handschuhkastens

An dem Handschuhkasten sind zwei Meßzellen zur Bestimmung des Wasser- und des Sauerstoffgehaltes angeschlossen. Während aller ausgeführten Arbeiten war jedoch die Sauerstoffmeßzelle außer Betrieb.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil des Handschuhkastens ist das Umwälzsystem zur Reinigung und Aufbereitung des Argons. Dieses System ermöglicht die Einstellung eines Wassergehaltes von ca. 0,2 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Argondruck in der Box wird über eine digitale Schaltung kontrolliert. Da während des Arbeitens eine Änderung des Innendrucks unvermeidbar ist, kann zum einen der Druckbereich, in dem dieser variieren darf, eingestellt, und zum anderen der Druck selbst über ein Überdruck- bzw. Unterdruckfußpedal angepaßt werden.

In dem Handschuhkasten können verschiedene Arbeiten unter nahezu völligem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt werden. Es stehen dort eine digitale Analysenwaage, ein Schraubstock zum Zuklemmen von Metallrohren, ein Mikroskop zum Aussuchen von Kristallen und weitere nützliche Geräte zur Verfügung.

### 3. Fluorierungsmethoden

#### 3.1. Fluorierung im verdünnten Fluorstrom

Da Fluor das elektronegativste Element des Periodensystems ist, scheint es formal einfach zu sein, durch die Umsetzung mit Metallen oder Metallsalzen entsprechende Fluoride darstellen zu können. In der Tat ist Fluor in der Lage, alle Anionen aus ihren Verbindungen zu verdrängen, respektive nahezu alle Elemente zu oxidieren. Um aber Fluor oder auch Fluorwasserstoff gezielt einzusetzen, bedarf es geeigneter Einrichtungen zur sicheren Handhabung dieser gefährlichen Stoffe.

Zur Darstellung der Fluoride, die als Ausgangssubstanzen für die entsprechenden Umsetzungen verwendet wurden, kamen vier Methoden zur Anwendung :

- 1.) Die direkte Umsetzung von Metallchloriden, -nitraten, -sulfaten, -acetaten, -oxalaten etc. oder auch deren Hydrate im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom.
- 2.) Die direkte Umsetzung der genannten Verbindungen im Monel- oder Teflonautoklaven (s.u.) mit elementarem Fluor.
- 3.) Die Umsetzung der genannten Verbindungen im Fluorwasserstoffstrom.
- 4.) Die Umsetzung der genannten Verbindungen im Monel- oder Teflonautoklaven mit Fluorwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart von  $F_2$ ,  $BF_3$  etc.

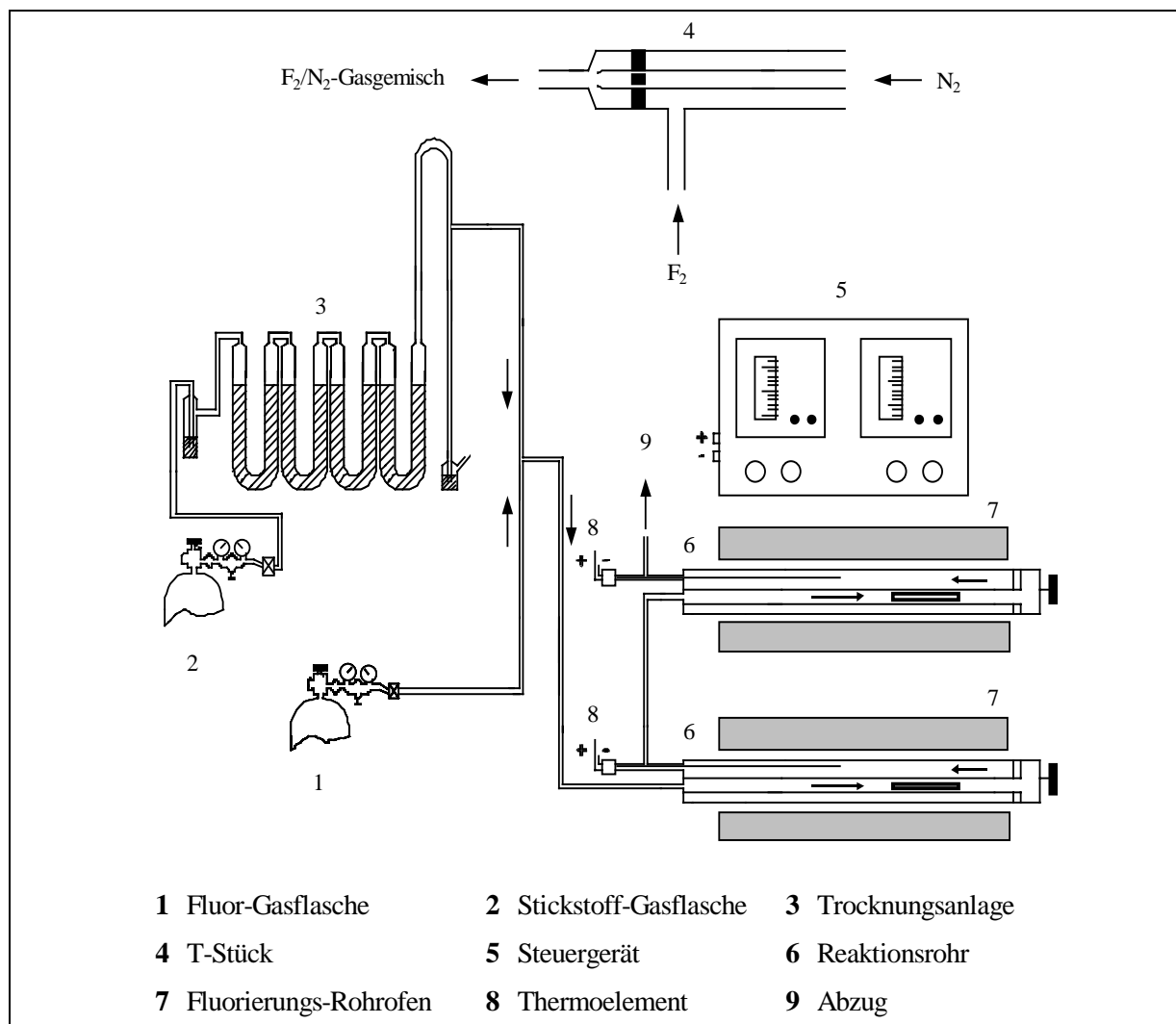
Je nach Edukt und bekannter Darstellungsmethode mußte hierbei die geeignete Methode zur Anwendung kommen.

#### 3.2. Die Fluorierungsapparatur

Der Aufbau der Anlage zur Fluorierung von Proben im verdünnten Fluorstrom ist Abb. 4 dargestellt.

Hierbei wird gasförmiges Fluor aus einer Stahlbombe (Firma SOLVAY FLUOR UND DERIVATE), (Fülldruck ca. 28 bar) über ein Reduzierventil (Firma MATHESON) entnommen. An das Reduzierventil ist eine Kupferleitung angeschlossen, über die das Fluor zu einem T-Stück geleitet wird. Ebenfalls an diesem T-Stück ist die Zuleitung zu einer Stickstoffflasche (Firma MESSER-GRIESHEIM) angeschlossen.

Der zugeleitete Stickstoff wird ebenfalls einer Stahlflasche mit Reduzierventil entnommen. Der Stickstoff wird aber, bevor er das T-Stück erreicht hat, durch eine Kaskade von U-Rohren geführt, die nacheinander Blaugel, Kaliumhydroxid und Molekularsieb (Porenweite  $3\text{\AA}$ ) bzw. Phosphorpentoxid auf Bimsstein enthalten. Hierdurch soll eventuell im Stickstoff enthaltene Reste von Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid entfernt werden.



**Abb. 4 :** Schematische Darstellung des Aufbaus zur Fluorierung im verdünnten Fluorstrom

Der auf diese Weise gereinigte Stickstoff wird dann in dem genannten T-Stück mit dem Fluor vermischt. Das so verdünnte Fluor gelangt nun durch eine Kupferleitung in das erste einer Reihe von hintereinander verbundenen Reaktionsrohren.

Jedes der Reaktionsrohre besteht aus zwei ineinander geschobenen Sinterkorundrohren (DEGUSSIT). Da wie ersichtlich jedes Reaktionsrohr am Ende durch eine Monelkappe verschlossen werden kann, wird durch diese Anordnung ein kontinuierlicher Gasstrom von einem Reaktionsrohr zum nächsten sichergestellt. Hierbei strömt in jedem Reaktionsrohr das

ankommende verdünnte Fluor zuerst durch das innere Rohr und dann über das äußere Rohr wieder zurück, von wo aus das ankommende Gasgemisch über eine Kupferleitung weiter zum nächsten Reaktionsrohr geführt wird. Am letzten Reaktionsrohr wird dann das verbleibende Gasgemisch über ein Kupferrohr in den Abzug geleitet. Jedes Reaktionsrohr ist ferner von einem Kantalrohrfen (s.u.) zwecks Temperaturregelung umgeben.

### 3.3. Die Rohröfen

Zur Temperaturregelung der Reaktionsrohre wird ein Kantalrohrfen verwendet. Dieser besteht aus einem Korundrohr, das mit Kantalwiderstandsdraht umwickelt ist. Um die Wärmeabstrahlung bzw. den Wärmeübetrag zu minimieren, ist das umwickelte Korundrohr von einem Eisengehäuse umgeben das mit Steinwolle als Dämmmaterial gefüllt ist.

Über eine digitale oder analoge Ofensteuerung (Firma EURO THERM) kann der Kantaldraht aufgrund des Drahtwiderstandes erhitzt werden wobei Temperaturen (je nach Wicklung) von maximal ca. 1200°C realisierbar sind. Zur Überprüfung und Regelung der Temperatur wird ein Pt/Rh 10%-Pt Thermoelement (Temperaturbereich bis 1650°C bei 6 - 12  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) verwendet. Dieses ist mit der Ofensteuerung verbunden. Somit kann die Ofensteuerung einerseits die Isttemperatur anzeigen und weiterhin den Heizstrom dergestalt steuern, daß Soll- und Isttemperatur übereinstimmen.

Weiterhin standen Ofensteuerungen zur Verfügung, die in der Lage waren, selbsttätig (über entsprechende digitale Schaltautomatiken) eingestellte Temperaturen hoch- oder herunterzuregeln, wobei je nach Modell  $\Delta T$ -Werte von 1°C/h für eine solche sogenannte Rampe eingestellt werden können.

### 3.4. Die Handhabung der Proben

Zur Darstellung von Ausgangssubstanzen in der Fluorierungsapparatur wird ein vorher in dieser Anlage passiviertes Korundschiffchen verwendet. Hierzu wird das zu fluorierende Reaktionsgut zumeist an der Luft in das Korundschiffchen gefüllt und sodann in eines der Reaktionsrohre eingebracht. An die benötigte Endtemperatur wird mit Vorsicht herangeregt, um zu heftige Reaktionen zu vermeiden. Es empfiehlt sich hierbei vor dem endgültigen Entnehmen der Probe, diese nach Herunterregeln der Temperatur aus dem Reaktionsrohr zu nehmen und zur besseren Zerteilung in einem Achatmörser zu verreiben. Die Probe ist dann nochmals in das Reaktionsrohr einzubringen, um eine vollständige Umsetzung des Reaktionsgutes zu erreichen.

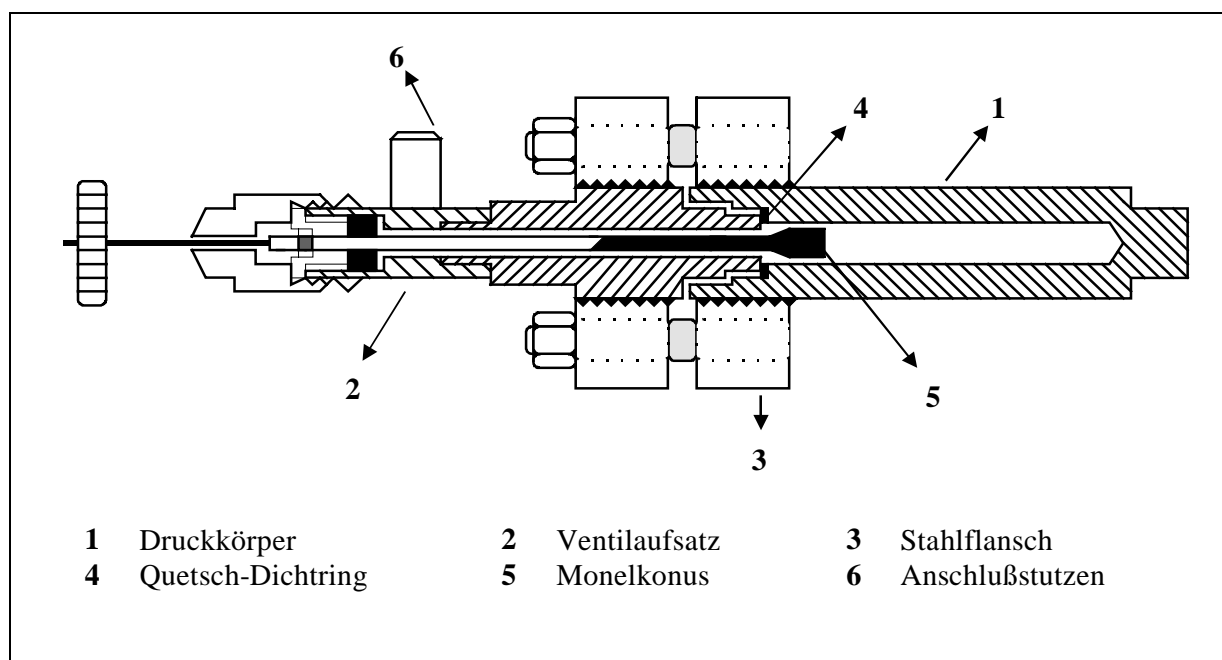
Ist die Fluorierung dann abgeschlossen, was z.T. an eventuellen Farbänderungen erkennbar ist, wird das Produkt möglichst schnell in eine wie oben beschrieben präparierte Umfüllapparatur gegeben. Hier kann dann die Probe in Glasampullen portioniert und ein Teil zur röntgenographischen Untersuchung in ein Markröhrchen gefüllt werden. Das entstandene Produkt wird dann anhand von Guinieraufnahmen identifiziert.

### 3.5. Fluorierung im Autoklaven

Unter Umständen kann es nötig werden, Reaktionen unter höherer Fluoraktivität auszuführen, als dies in der Fluorierungsanlage möglich ist. Vor allem zur Realisierung hochoxidierter, homogener Fluoride ist es dann unerlässlich, die Fluorierungen im Autoklaven durchzuführen. Auch die Durchführung solvothermalen Synthesen mit Fluorwasserstoff erfordert eine derartige Technik.

#### 3.5.1. Der Monelautoklav

Der hier verwendete, in Abb. 5 dargestellte Autoklaventyp ist ein über lange Jahre weiterentwickelter Prototyp der Firma BAYER AG, Leverkusen.



**Abb. 5 :** Schematischer Aufbau eines Monelautoklaven

Der Autoklav besteht im wesentlichen aus dem zylindrischen Druckkörper (1) und dem Ventilaufsatz (2). Diese beiden Bauteile werden mit Hilfe der an beiden Teilen befindlichen

Stahlflansche (3) mit vier Schraubenmuttern aneinandergeschraubt. Vor dem Zusammenschrauben der Flansche wird an deren Kontaktstelle eine Kupfer-Asbest-Dichtung (4) angebracht, die den Autoklaven beim Zusammenschrauben gasdicht verschließt.

Der zylindrische Druckkörper besitzt ein freies Innenvolumen von ca. 28 ml. Hierin wird das zu fluorierende Reaktionsgut eingebracht. Der Druckkörper besteht vollständig aus gegen Fluor beständigem Monel und kann Temperaturen um 400°C bei hohem Fluorinnendruck dauerhaft widerstehen. Höhere Temperaturen können hier nur kurzfristig zum Einsatz kommen, da sonst der Druckkörper chemisch stark in Mitleidenschaft gezogen wird. Der maximal vertretbare Innendruck des Druckkörpers liegt etwa zwischen 200 und 300 bar.

Das Kernstück des Ventilaufsatzes ist eine Spindel mit aufgeschraubtem Monelkonus (5), der den Autoklaven abdichtet. Auch der Grundkörper des Ventilaufsatzes besteht aus Monel.

Werden nun, nachdem das Reaktionsgut mit Hilfe eines Korundfingers oder eines anderen geeigneten Behältnisses in den Druckkörper eingebracht ist, Druckkörper und Ventilaufsatz wie oben beschrieben fest verschraubt, kann über das Ventil (sog. Spindel) der Autoklav zum Einkondensieren von Gasen geöffnet werden. Die Gaszuleitung erfolgt hierbei über den Anschlußstutzen (6), der mit Hilfe eines Gewindes an eine Gasbefüllapparatur (s.u.) gasdicht angeschraubt werden kann. Ist das Befüllen des Autoklaven abgeschlossen, kann der Monelkonus an die Schneidkante des Ventilaufsatzes dicht gepreßt werden. Damit ist der Autoklav verschlossen und kann in einem geeigneten, schon vorgeheizten Kantalarofen auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht werden. Dabei ist es in jedem Falle wünschenswert, daß sich im Inneren des Autoklaven möglichst schnell ein gewisser Druck entwickelt, der dazu führt, daß der Monelkonus noch fester angepreßt wird und damit das Innere zusätzlich verschließt.

Als Varianten dieses Grundtypen von Autoklaven stehen im Institut des weiteren noch baugleiche Autoklaven mit Teflon-, Gold- oder Platinilet (zur Solvothermalsynthese in Fluorwasserstoff) zur Verfügung .

### 3.5.2. Das Arbeiten mit dem Monelautoklaven

Typischerweise wird zur Durchführung eines Autoklavenversuches der Autoklav ohne Reaktionsgut verschlossen und wechselweise evakuiert und mit Argon geflutet. Hierbei hängt der Autoklav mittels Anschlußstutzen an einem PVC-Schlauch mit Anschlußstück an einer Verteilerapparatur (s.o.). Ist dies mehrmals geschehen, wird der Autoklav im Argongegenstrom geöffnet und das in einem Korundfinger abgefüllte Reaktionsgut schnell mit einer langen

Pinzette eingebracht. Damit bei der Druckfluorierung keine zu heftigen Reaktionen eintreten können, ist das Reaktionsgut vor dem Einsatz im Autoklaven in der Fluorierungsanlage (s.o.) anzufluorieren. Anschließend wird der Autoklav wieder wie oben beschrieben verschlossen, evakuiert und nochmals mit Argon geflutet.

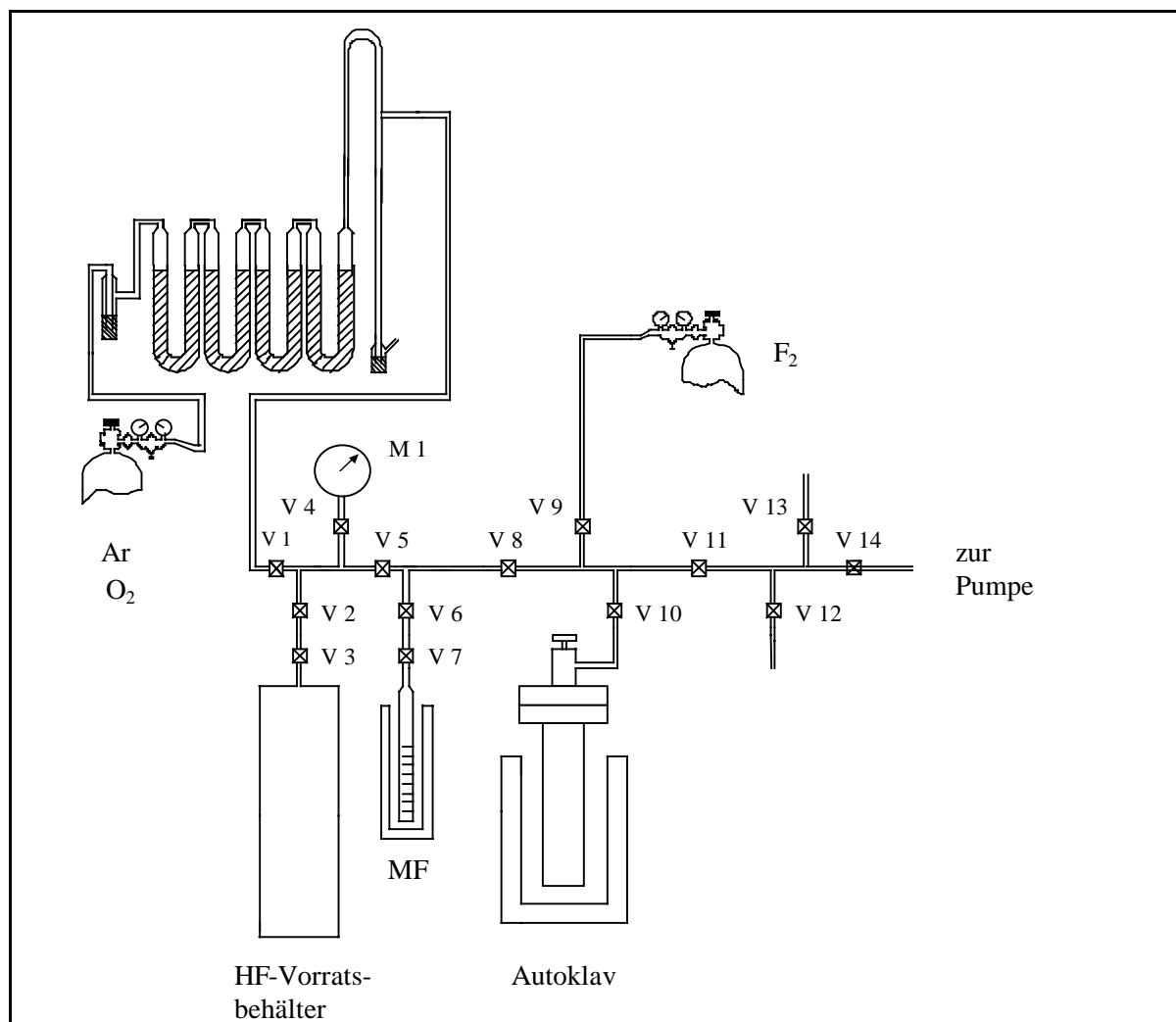
Der Autoklav wird sodann an der Apparatur zum Befüllen mit Fluor oder Fluorwasserstoff (s.u.) befestigt.

Ist das Reaktionsgut zu empfindlich kann der Autoklav auch im Handschuhkasten (s.o.) beschickt und anschließend an der Abfüllanlage befestigt werden.

### 3.5.3. Das Beschicken des Autoklaven mit $F_2$ , HF, $BF_3$ etc.

Das Befüllen des Autoklaven kann bequem in der schon erwähnten Anlage (Abb. 6) erfolgen. Alle Zuleitungen (Innendurchmesser 6mm) der Anlage bestehen aus Nickel, die Ventile hingegen aus Monel. Der in der Apparatur herrschende Innendruck kann über ein gegen Fluor, Fluorwasserstoff und weitere Gase wie  $BF_3$ ,  $SiF_6$  usw. resistentes Manometer (M1) bestimmt werden.





**Abb. 6 :** Schematischer Aufbau der Befüllanlage

Argon, wahlweise auch Sauerstoff und Fluor werden aus Stahlflaschen mit entsprechenden Reduzierventilen über zwei getrennte Gasleitungen entnommen, wobei das Argon zunächst durch eine Kaskade von U-Rohren geführt wird, die nacheinander Blaugel, Kaliumhydroxid und Molekularsieb (Porenweite  $3\text{\AA}$ ) bzw. Phosphorpentoxid auf Bimsstein enthalten. Hierdurch sollen Reste von Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid entfernt werden. Fluor kann direkt in die Apparatur geleitet werden.

Weiterhin ist an der Apparatur eine Ölschieber-Rotationspumpe angeschlossen, um bei Bedarf zu evakuieren. An der Apparatur befinden sich hinter den Ventilen V2, V6, V10 und V12 offene Rohrenden mit Überwurfmutter zum Anschließen von Autoklaven, Meßfingern, Vorratsbehältern für HF,  $\text{BF}_3$  etc. oder sonstigen Apparaturen. Die Vorratsbehälter für Fluorwasserstoff bestehen entweder wieder aus Monel oder aus PFA ("Poly-Fluorinated-Alkoxide"). PFA ist ein transparenter Kunststoff, der gegen Fluor und Fluorwasserstoff

beständig ist. Dieser erlaubt es, die eingesetzten Mengen an Fluor bzw. Fluorwasserstoff näherungsweise abzumessen.

Zum Befüllen eines Autoklaven mit Fluor oder Fluorwasserstoff geht man folgendermaßen vor : Nachdem der mit Reaktionsgut beschickte Autoklav und ein Meßfinger aus PFA jeweils an einer der Überwurfmuttern der Apparatur fest angeschraubt wurden, wird die gesamte Anlage nach Öffnen der Ventile V2, V4, V5, V6, V7, V8, V10, V11 und V14 evakuiert. Dann wird V14 geschlossen und einen Moment gewartet, um mittels Manometer M1 auf die Dichtigkeit der Anlage zu prüfen. Ist die Anlage dicht, wird nach Öffnen von V1 mit Argon geflutet. Das Evakuieren und Fluten wird sodann mehrmals wiederholt, um Spuren von Wasser und Sauerstoff aus der Anlage zu entfernen.

Ist dies abgeschlossen, werden die Ventile V14 und V10 verschlossen und sowohl der angeschraubte Meßfinger als auch der befestigte Autoklav mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von  $-196^{\circ}\text{C}$  gebracht. Hierbei muß gerade bei dem Herunterkühlen des Autoklaven etwas gewartet werden, da dieser Vorgang wegen der relativ großen Masse des Autoklaven und dessen entsprechender Wärmekapazität längere Zeit in Anspruch nimmt.

Ist dieser Vorgang beendet, wird das Ventil V10 verschlossen, um den Zugang zum Autoklaven zu sperren. Dann werden entweder die Ventile V2 und V3 geöffnet, um Fluorwasserstoff, oder das Reduzierventil an der Fluorgasbombe und anschließend das Ventil V9, um Fluor in den Meßfinger zu kondensieren. Das einkondensierte Fluor (Sdp.  $-188,1^{\circ}\text{C}$ ) ist unter diesen Bedingungen im Meßfinger eine gelbe Flüssigkeit, der einkondensierte Fluorwasserstoff (Smp.  $-83,36^{\circ}\text{C}$ ) hingegen ein farbloser Feststoff. Aufgrund der Dimensionierung des Meßfingers, der Dichte und des Volumens des einkondensierten Fluors oder Fluorwasserstoffs, kann die eingesetzte Menge näherungsweise bestimmt werden.

Sind die benötigten Mengen einkondensiert, werden die Ventile V2 und V3 respektive das Reduzierventil des Fluorgasbombe und Ventil V9 wieder verschlossen. Nach Öffnen des Ventils V10 und Auftauen des Meßfingers durch Wegnahme der Flüssigstickstoffkühlung, können die genannten Komponenten leicht in den Autoklaven hinüberkondensiert werden. Hierbei kann mittels Manometer der Innendruck der Anlage beobachtet und nötigenfalls die Destillation durch Kühlen des Meßfingers mit flüssigem Stickstoff verlangsamt oder unterbrochen werden.

Ist alles Fluor bzw. Fluorwasserstoff überkondensiert, wird das Ventil des Autoklaven fest verschlossen. Ventil V10 wird ebenfalls verschlossen, der Autoklav von der Anlage abgeschraubt und sofort in den vorgeheizten Kantalrohröfen gestellt.

Wird unter Umständen noch Argon zur Verdünnung des Fluors oder Drucksteigerung in dem Autoklaven benötigt, kann dieses in gleicher Weise einkondensiert werden.

#### 3.5.4. Das Tempern der Autoklaven

Zur Temperaturerzeugung werden die schon in Abschnitt 3.3 erwähnten Kantatrohröfen verwendet, die sich für diese Versuche in speziell explosionsgeschützten mit Hochleistungsentlüftungsanlagen versehenen Räumlichkeiten befinden.

Die Temperaturregelungen der Öfen befindet sich hierbei aus Sicherheitsgründen außerhalb dieser Räume.

Die typische Reaktionsdauer für solche Fluorierungsversuche beträgt in der Regel 3 - 7 Tage bei einer Temperatur von 350 – 400°C. Diese Reaktionsbedingungen haben sich für das sogenannte "durchfluorieren" einer Probe als völlig ausreichend erwiesen.

Nach Beendigung des Versuches, wird der Kantatrohrofen einfach ausgeschaltet, und man wartet (zumeist über Nacht), bis der Autoklav völlig abgekühlt ist.

#### 3.5.5. Das Öffnen der Autoklaven

Im Falle einer Fluorierung mit reinem Fluor oder mit Argon verdünntem Fluor wird der abgekühlte Autoklav zum Entfernen von nicht umgesetztem Fluor in einen Abzug gestellt, das Spindelventil vorsichtig unter Verwendung geeigneter Schutzmaßnahmen geöffnet und solange gewartet bis Druckausgleich erfolgt ist.

Wurde Fluorwasserstoff verwendet, schraubt man den Autoklaven wieder an der Fluorierungsanlage an und kondensiert diesen in analoger Weise wieder zurück in das Vorratsgefäß.

### 3.6. Die Handhabung der Fluoride nach Druckfluorierung

Der in der beschriebenen Weise behandelte Autoklav kann nun problemlos geöffnet werden. Dieses geschieht, indem die vier Schraubenmutter am Ventilaufsatz gelöst und derselbe abgenommen wird. Anschließend wird der Korundfinger mit dem Reaktionsgut mittels langer Pinzette entnommen und sofort im Argongegenstrom in eine schon vorbereitete Umfüllapparatur gegeben. Die Probe kann dann wie vor beschrieben zu weiteren Untersuchungen verwendet werden. Handelt es sich bei dem Reaktionsgut um eine sehr empfindliche Probe, muß der Autoklav komplett in den Handschuhkasten eingeschleust und die Probe dort umgefüllt werden.

## 4. Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 4.1. KF

Das verwendete, käuflich erworbene KF (Firma MERCK, suprapur) wurde zur Beseitigung anhaftender Wasserspuren bzw. HF (in Form von  $\text{KHF}_2$ ) fein zerrieben und in eine Umfüllapparatur gegeben. Es wurde sodann Ölpumpenvakuum angelegt und die Umfüllapparatur mit KF mittels Handbrenner ausgeheizt. Nach Abkühlen wurde mit Argon geflutet. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt. Das auf diese Weise gereinigte KF wurde schließlich in Glasampullen portioniert und konnte dann eingesetzt werden.

### 4.2. NaF

Käufliches NaF (Firma MERCK, 99%) wurde hierzu im Fluorierungs-ofen 2 Tage bei  $300^\circ\text{C}$  getrocknet und nachfluoriert. Die Probe wurde dann nach Abkühlen auf Raumtemperatur dem Ofen entnommen und in eine trockene, mit Argon geflutete Umfüllapparatur gegeben und in Glasampullen portioniert.

### 4.3. $\text{TiF}_4$

Ti-Pulver (Firma DEGUSSA, 99,99%) wurde in einen DEGUSSIT-Finger unter Schutzgas eingebracht. Dieser Finger wurde in einen Monelautoklaven gegeben und das Titan dann bei einer Temperatur von ca.  $150^\circ\text{C}$  2 Tage mit einem Argon-Fluor-Gemisch druckfluoriert.

Das erhaltene, luftempfindliche, weiße  $\text{TiF}_4$  wurde nach Öffnen des Autoklaven in eine Umfüllapparatur gegeben und unter Schutzgas portioniert.

### 4.4. $\text{CuF}_2$

Hierzu wurde  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Firma MERCK, p.a.) im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom ( $\text{F}_2 : \text{N}_2 \approx 1 : 5$ ) bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  und 3 Tagen umgesetzt. Als Probenträger wurde hierbei ein Korundschiffchen verwendet. Das so erhaltene, weiße  $\text{CuF}_2$  wurde nach Abkühlen an der Luft in eine Umfüllapparatur gegeben und unter Argon in Glasampullen portioniert.

#### 4.5. ZrF<sub>4</sub>

Als Ausgangssubstanz bei der Darstellung von ZrF<sub>4</sub> diente ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (Firma FLUCKA, 99%). Dieses wurde in einer Platinschale mit 40%-iger HF in Lösung unter Zugabe von NH<sub>4</sub>F zu farblosem, schwerlöslichem (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> umgesetzt, abfiltriert und anschließend in einem Exsiccator über Blaugel getrocknet. Danach wurde das so getrocknete (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> im Korundschiffchen im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom (F<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> ≈ 1:5) bei einer Temperatur von 500°C sieben Tage lang zu wasserfreiem ZrF<sub>4</sub> umgesetzt. Das erhaltene ZrF<sub>4</sub> wurde nach Abkühlen direkt an der Luft schnell in eine Umfüllapparatur unter Argonatmosphäre geschüttet und in Glasampullen portioniert.

#### 4.6. HfF<sub>4</sub>

Als Ausgangsprodukt wurde hierzu Hf-Folie (Firma ALDRICH, 99,5%) verwendet. Diese wurde durch mehrmaliges Abrauchen von 40%-iger HF in einer Platinschale zu weißem noch wasserhaltigem HfF<sub>4</sub> umgesetzt. Dieses wurde sodann im Korundschiffchen 5 Tage bei einer Temperatur von ca. 500°C im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom (F<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> ≈ 1 : 5) zu wasserfreiem HfF<sub>4</sub> umgesetzt. Nach Abkühlen wurde dieses sofort in eine Umfüllapparatur unter Argonatmosphäre gegeben und in Glasampullen portioniert.

#### 4.7. VF<sub>3</sub>

Zur Darstellung von VF<sub>3</sub> wurde VCl<sub>3</sub> (Firma MERCK, 99%) als Ausgangssubstanz verwendet. Dieses wurde in einen Korundfinger gefüllt und dann im Monelautoklav mit Tefloninlet bei einer Temperatur von 250°C mit wasserfreier HF innerhalb von drei Tagen umgesetzt. Das sich hierbei bildende HCl-Gas wurde durch Öffnen des Autoklaven an der Fluorierungsanlage entfernt, dieser erneut mit wasserfreier HF beschickt und die Probe nochmals fluoriert. Das entstandene grüne VF<sub>3</sub> wurde nach Öffnen des Autoklaven in eine Umfüllapparatur unter Argonatmosphäre gegeben und in Glasampullen portioniert.

#### 4.8. SmF<sub>3</sub>

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von SmF<sub>3</sub> wurde SmCl<sub>3</sub> (Firma ALDRICH, 99%) verwendet. Dieses wurde in einem Korundschiffchen 5 Tage bei 500°C im Fluorstrom umgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde das Schiffchen aus dem

Fluorierungssofen gezogen und sofort in eine trockene, mit Argon geflutete Umfüllapparatur geschüttet. Dort wurde das weiße  $\text{SmF}_3$  in Glasampullen portioniert.

## 5. Methoden der Einkristallzüchtung

Um eine Röntgenstrukturanalyse sinnvoll durchzuführen, sind Einkristalle geeigneter Größe und Qualität unerlässlich. Für einkristalline Fluoride gibt es hierzu im wesentlichen vier Wege :

- 1.) Die klassische Festkörperreaktion in geeignetem Bombenmaterial.
- 2.) Die Reaktion und Kristallisation in flüssiger wasserfreier HF (AHF).
- 3.) Das Tempern bzw. auch die Sublimation geeigneter Ausgangsstoffe im Autoklaven bei erhöhten Fluordrücken.
- 4.) Die sogenannte Solvothermalsynthese mit AHF im überkritischen Bereich, gegebenenfalls in Gegenwart von  $F_2$ ,  $BF_3$  etc. .

In der vorliegenden Arbeit kam ausschließlich der klassische Weg der Festkörperreaktion zur Anwendung.

### 5.1. Festkörperreaktionen

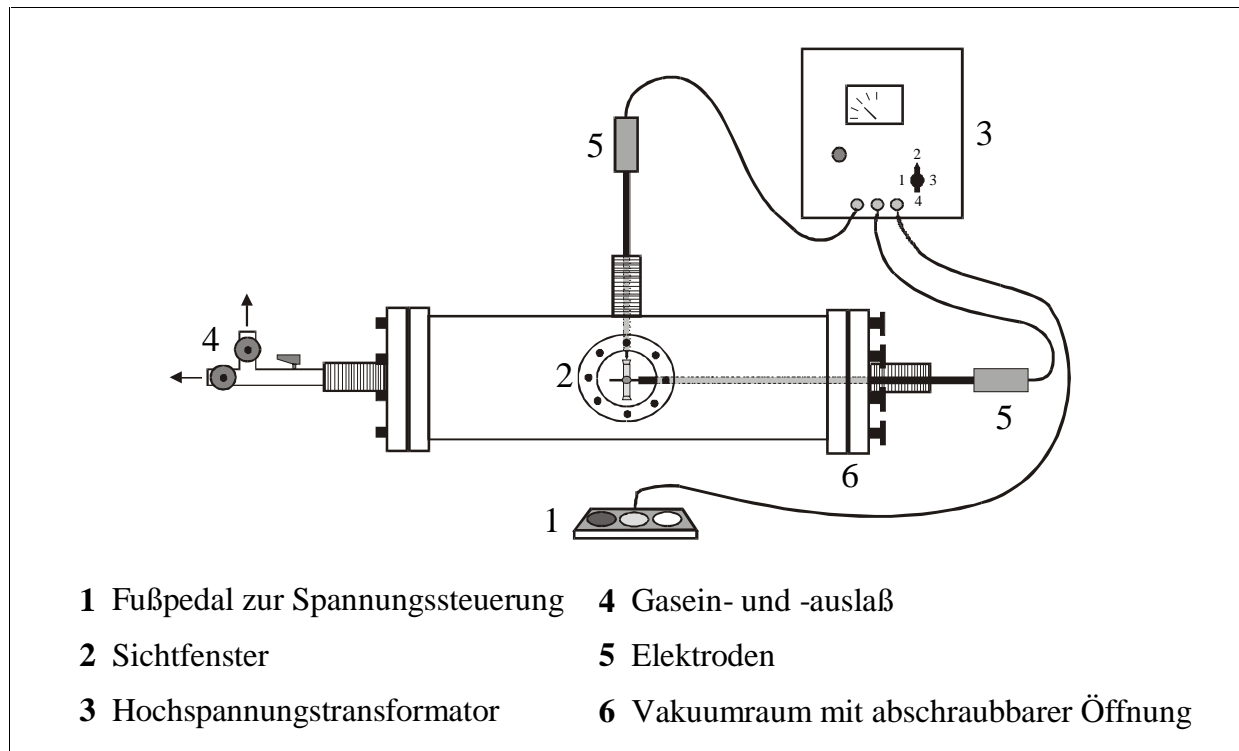
Die typische Festkörperreaktion besteht darin, die festen Edukte in einem verschlossenem Metallrohr geeigneten Materials bei erhöhter Temperatur miteinander zur Reaktion zu bringen. Hierbei spielen vor allem die Beweglichkeit der beteiligten Teilchen und deren Aktivität (im Sinne des Aktivitätskoeffizienten) eine wesentliche Rolle.

Die eingesetzten Gemenge wurden ausnahmslos im Handschuhkasten hergestellt und in die geeigneten Metallbomben gefüllt. Als Bombenmaterial kamen hierbei Titan, Tantal und Gold zur Anwendung.

Um die entsprechenden verschlossenen Metallrohre gasdicht zu verschweißen, muß aufgrund der hohen Schmelzpunkte und Oxidationsempfindlichkeit von Titan (Smp.  $1667^{\circ}\text{C}$ ) und Tantal (Smp.  $2996^{\circ}\text{C}$ ) eine Lichtbogenschweißanlage eingesetzt werden. Der Schmelzpunkt von Gold (Smp.  $1064,4^{\circ}\text{C}$ ), vornehmlich jedoch dessen Beständigkeit gegenüber  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  etc., läßt das Verschweißen mittels Acetylenbrenner an der Luft zu.

## 5.2. Die Heliumlichtbogenschweißanlage

Zum Verschweißen von sehr hochschmelzenden Materialien dient die sogenannte Lichtbogenschweißanlage. Diese Anlage ist geeignet Temperaturen bis ca. 3000°C erzeugen. Die Anlage ist in Abb. 7 dargestellt.



**Abb. 7 :** Schematische Darstellung der Lichtbogenschweißanlage

Das Kernstück der Anlage ist ein evakuierbares Metallrohr mit abschraubbarer Öffnung. Durch diese Öffnung wird eine der beiden Elektroden geführt, an der bis zu drei Metallbomben befestigt werden können. Diese Elektrode ist selbst im evakuierten Zustand des Rohres horizontal verschiebbar, um die zu verschweißenden Bomben optimal zu platzieren. Die zweite Elektrode wird in Höhe des Sichtfensters (2) in das Rohr geführt und ist in gewissen Grenzen selbst im evakuierten Zustand in allen Raumrichtungen beweglich. An dem anderen Ende des Rohres befindet sich der Gasein- bzw. -auslaß (4), durch diesen hindurch das Rohr wahlweise evakuiert, begast oder mittels Ventil gänzlich gesperrt werden kann.

Zum Verschweißen einer Metallbombe wird diese an der horizontalen Elektrode mit Hilfe der daran befindlichen Halterung befestigt, in die Anlage eingebracht und diese mittels der verschraubbaren Öffnung gasdicht verschlossen. Dann wird sofort evakuiert bis sich das durch die angeschlossenen Ölschieberrotationspumpe erreichbare Vakuum eingestellt hat.

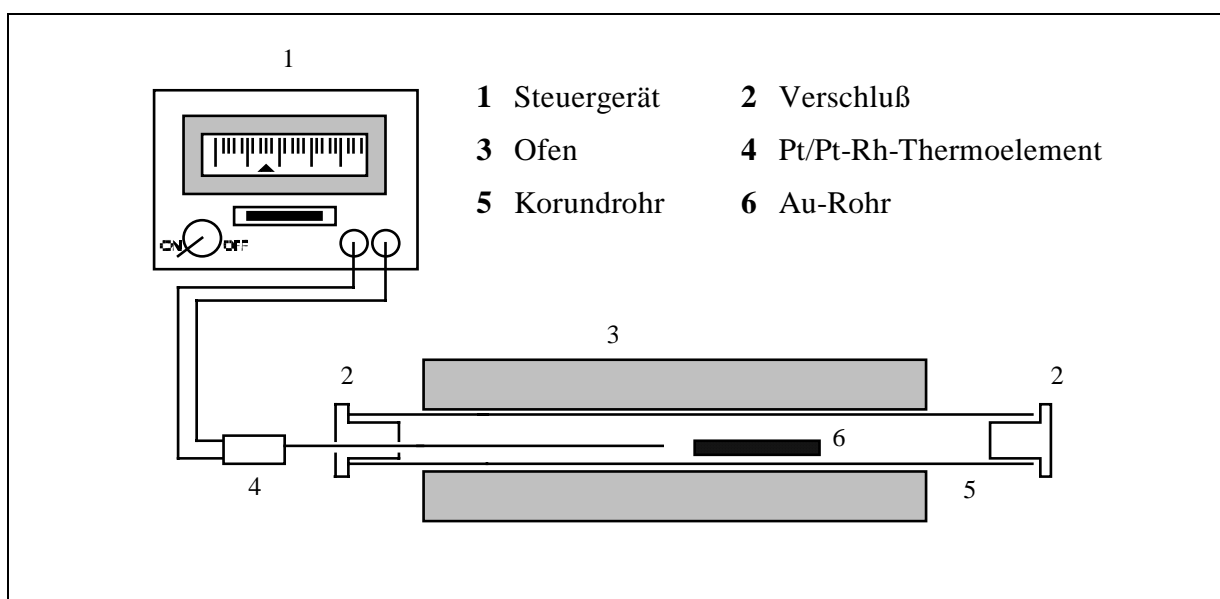


Üblicherweise werden in diesem Zustand der Anlage die Schrauben der Öffnung ein wenig nachgezogen, um die Dichtigkeit der Anlage sicherzustellen. Daraufhin wird die Anlage mit Heliumgas geflutet, nochmals evakuiert und wieder mit Helium geflutet. Nun kann mit dem Verschweißen der vorher ein- oder beidseitig zugequetschten Metallbombe begonnen werden. Hierzu führt man zuerst die zu verschweißende Bombe mit der horizontalen Elektrode in Höhe des Sichtfensters. Dann führt man die zweite vertikale Elektrode so, daß deren Wolframspitze auf der zu verschweißenden Kante der Bombe zum Liegen kommt. Nun kann mit Hilfe des Fußpedals (1) Hochspannung auf die Elektroden gelegt und diese nach Bedarf noch nachreguliert werden. Dann legt man zum Sichtschutz einen Schweißeraufsatz auf das Sichtfenster und hebt die vertikale Elektrode ab. Mit dem so erzeugten Lichtbogen kann die Metallbombe dann zugeschweißt werden. Der große Vorteil dieser Methode liegt nicht nur in der Erzeugung hoher Temperaturen, sondern auch in dem Umstand, daß die Bombe und damit auch das Reaktionsgut im Gegensatz zum Arbeiten mit Goldbomben in einer Schutzgasatmosphäre verschweißt werden kann.

### **5.3. Reaktionsaufbau**

Die gasdichten Metallbomben werden vor dem Einsatz in einem Kantalrohröfen zur Vermeidung der Reaktion des Bombenmaterial mit Luftsauerstoff in Ampullen eingeschmolzen. Wird die Reaktion bei Temperaturen kleiner 500°C durchgeführt, kann hierzu Duranglas verwendet werden, werden höhere Temperaturen benötigt, muß Quarzglas eingesetzt werden, welches bis zu Temperaturen von ca. 1500°C beständig ist.

Die so präparierte Probe kann dann in die in Abb. 8 dargestellte Ofenanordnung eingebracht werden.



**Abb. 8 :** Schematischer Aufbau einer Temperapparatur

Die Öfen bzw. die Ofensteuerung ist die gleiche wie in Abschnitt 3.3 beschrieben.

Typischerweise wurde in den vorliegenden Untersuchungen mit einer Aufheizrate von  $48^{\circ}\text{C}/\text{d}$  ( $= 2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) zum Erreichen der jeweiligen Endtemperatur gearbeitet. Die Dauer des Temperns auf Endtemperatur betrug in der Regel 3 Wochen. Dann wurde ebenfalls mit  $48^{\circ}\text{C}/\text{d}$  auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Quarzglasampulle durch Zertrümmern und die darin enthaltene Metallbombe (unter Umständen im Handschuhkasten) mit Hilfe eines Seitenschneiders geöffnet. Dann konnte die Probe im Argongegenstrom in eine Umfüllapparatur gegeben und weiteren Untersuchungen zugeführt werden.

#### 5.4. Handhabung und Isolierung der Einkristalle

Enthielt eine Probe geeignete Einkristalle, mußten diese auf geeignetem Wege für die Einkristalluntersuchungen isoliert werden.

Hierzu wurde ein Teil der Probe, die in einer Glasampulle vorher portioniert wurde, mit dem Glasschneider angeritzt, an Luft aufgebrochen und sofort in eine mit Sperrflüssigkeit gefüllte Petrischale geschüttet. Als Sperrflüssigkeit kam ausnahmslos Perfluoralkan HOSTINERT (Firma HOECHST; Sdp.  $216^{\circ}\text{C}$ ) zum Einsatz.

Das verwendete HOSTINERT wurde zuvor noch einen Tag lang über  $\text{P}_2\text{O}_5$  unter Rühren getrocknet und anschließend im Argonstrom auf Molekularsieb ( $3\text{\AA}$ ) destilliert. Die Abwesenheit von Wasser wurde IR-spektrometrisch überprüft.

Die Probe konnte dann unter einem Mikroskop betrachtet und ein geeignet erscheinender Kristall mit einer dünnen Nadel von dem Rest der Probe isoliert werden. Der Kristall konnte auch in der Durchstrahlung mittels Polarisations-Filter auf seine Qualität geprüft werden. Erschien ein Kristall als geeignet, wurde dieser mit einem beidseitig offenen Markröhrchen, in dem ein Glasfaden geführt wurde, im Sinne einer Spritze eingesaugt. Mit dieser Vorrichtung wurde der separierte Kristall in ein einseitig geschlossenes und vorher sorgfältig ausgeheiztes Markröhrchen überführt. Mit dem Glasfaden wurde der Kristall dann in das Markröhrchen geschoben und dieses mit einer schmalen Flamme zugeschweißt.

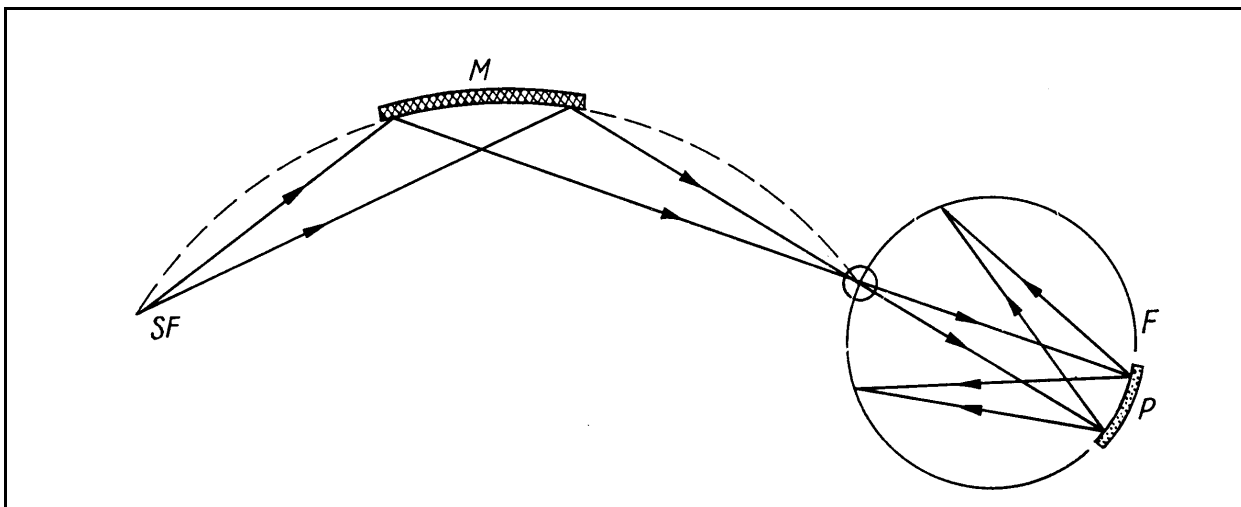
Die so isolierten Einkristalle konnten anschließend den röntgenographischen Untersuchungen zugeführt werden.

## 6. Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern

Die röntgenographische Untersuchung von Pulvern dient einerseits der Identifikation von Verbindungen im Sinne eines "Fingerprints" und andererseits der genaueren Bestimmung von Gitterkonstanten. Letzteres ergibt sich aus der Tatsache, daß im Falle eines Einkristalls nur die Gitterkonstanten eines (niemals idealen) Individuums bestimmt werden. In Pulvern hingegen liegt eine für die betreffende Substanz repräsentative Menge an Einzelkristalliten vor, die zur genauen Bestimmung der Abmessung der Elementarzelle beitragen.

### 6.1. Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff

Die Röntgendiffraktogramme, die nach der GUINIER-DE WOLFF-Methode [13] [14] [15] dargestellt wurden, stellen einen  $4\theta$ -Scan dar. Die hierdurch erzielte Streckung des Diffraktogramms erzeugt ein hohes Maß an Auflösung, was die Auswertung solcher Aufnahmen zur Gitterkonstantenbestimmung erleichtert. Zur Korrektur und Eichung solcher Guinierdiffraktogramme wird gleichzeitig immer  $\alpha$ -Quarz mitbestimmt.



**Abb. 9 :** Schematische Darstellung des Strahlengangs eines Guinierdiffraktometers

Der Aufbau eines solchen Guinierdiffraktometers ist in Abb. 9 dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine fokussierende Anordnung, bei der der Eintrittspalt der Röntgenstrahlung, das Pulverpräparat und der Abbildungspunkt (also der Röntgenfilm) auf einer Kreisbahn F angeordnet sind. Der Primärstrahl tritt von der Röntgenröhre (im Falle von Pulveraufnahmen wird  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung verwendet;  $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 154,051 \text{ pm}$ ) durch den Strichfokus SF auf den Monochromator. Der Monochromator besteht aus einem leicht gebogenem Quarzkristall mit

zylindrischem Hohlschliff. Zur hinreichenden Monochromatisierung der Röntgenstrahlung wird eine intensitätsstarke Reflexion benutzt. Sowohl Biegung als auch der Hohlschliff im Kristall erzeugen wie dargestellt eine fokussierende Strahlenführung.

Die Probe P wird zur Untersuchung mit dem Guinierdiffraktometer auf ein sogenanntes Guinierfenster aufgebracht. Dieses besteht aus einem quadratischen Messingplättchen mit ca. 27 mm Kantenlänge. In dieses Messingplättchen sind drei 5 mm breite Schlitze eingebracht. Das Fenster wird dann einseitig mit Transparentklebestreifen beklebt und die Probe auf einen Schlitz aufgebracht. Auf einen weiteren Schlitz bringt man  $\alpha$ -Quarz als Referenzsubstanz auf.

Ein von SIMON [16] modifiziertes Verfahren erlaubt auch die Untersuchung extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen in Markröhrchen. Die Probe wird hierzu unter Argon in ein Markröhrchen ( $\varnothing = 0,3$  mm) eingebracht und abgeschmolzen. An der Außenseite wird wieder als Referenz  $\alpha$ -Quarz aufgebracht.

Für die Anfertigung der Pulveraufnahmen nach Guinier-de Wolff standen am Institut Geräte und Generatoren der Firmen R. SEIFERT (Ahrendsburg) und PHILIPS (Eindhoven) zur Verfügung.

## 6.2. Parameter von Pulverdiffraktogrammen

Ein Pulverdiffraktogramm ist zum einen durch die Reflexlage ( $4\Theta$ -Werte) und zum anderen durch deren relative Reflexintensität charakterisiert.

### 6.2.1. Relative Intensität von Reflexen

Die integrale Intensität eines Röntgenreflexes wird sowohl von der Struktur des beugenden Kristalls als auch von einer Reihe weiterer geometrischer und physikalischer Faktoren bestimmt.

Gl. (1) faßt diese Zusammenhänge quantitativ :

$$I_{hkl} = K \cdot I_0 \cdot H \cdot P \cdot L \cdot G \cdot A \cdot E \cdot T \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (1)$$

$I_{hkl}$  : Intensität des von der Netzebene hkl reflektierten Reflexes

$I_0$  : Intensität der Röntgenstrahlung vor Eintritt in den Kristall

K : Eich- bzw. Skalenfaktor

H : Flächenhäufigkeitszahl

P : Polarisationsfaktor

L : Lorentzfaktor

G : geometrischer Faktor

A : Absorptionsfaktor

E : Extinktionsfaktor

T : Temperaturfaktor

$|F_{hkl}|^2$  : Strukturfaktor

### 6.2.2. Reflexlagen

Die Reflexlagen eines Pulverdiffraktogramms lassen sich relativ leicht mit Hilfe der Braggschen Gleichungen bestimmen :

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2d_{hkl}} \quad (2)$$

Hierin ist  $\theta$  der Glanzwinkel unter dem relativ zum Primärstrahl der Reflex zu beobachten ist,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $d_{hkl}$  der Abstand zwischen den Netzebenen der Netzebenenschar mit den Millerschen Indices  $hkl$ . Sind die Gitterkonstanten bekannt, kann der Netzebenenabstand einer Netzebenenschar mit den Millerschen Indices  $hkl$  gemäß der folgenden Formel berechnet werden :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\left[ b^2 c^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot h^2 + c^2 a^2 \sin^2 \beta \cdot k^2 + a^2 b^2 \cdot \sin^2 \gamma \cdot l^2 + 2abc^2 (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)hk + 2ab^2 c \cdot (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)hl + 2a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)kl \right]}{a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)} \quad (3)$$

Im Falle des kubischen Kristallsystems vereinfacht sich diese Gleichung unter Berücksichtigung der entsprechenden Gitterrestriktionen ( $a = b = c$  und  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) zu:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4)$$

Damit ergibt sich die quadratische Braggsche Gleichung für den Fall, daß die Beugungsordnung  $n$  gleich eins gesetzt ist :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (5)$$

Hiermit kann nun für jede Netzebenenschar  $hkl$  bei bekannter Gitterkonstante  $a$  und bekannter Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung der Glanzwinkel  $\theta$  angegeben werden.

Für alle anderen Kristallsysteme kann unter Berücksichtigung der jeweiligen Gitterrestriktionen analog verfahren werden.

### **6.3. Auswertung von Guinierdiffraktogrammen**

Die Auswertung eines Guinierdiffraktoqrammes erfolgt mit Hilfe des Koinzidenzmaßstabes. Hierbei wird das Diffraktogramm auf einer hellen Lampe mittels Klebestreifen fixiert, der Koinzidenzmaßstab aufgelegt und justiert. Hierbei wartet man einige Minuten bis sowohl der Maßstab als auch das Diffraktogramm durch die Wärme der Lampe eine konstante Temperatur besitzen. Hierdurch sollen eventuelle thermische Ausdehnungseffekte kompensiert werden.

Zuerst werden daraufhin die  $\alpha$ -Quarzreflexe vermessen und notiert. Im Anschluß daran werden die Substanzreflexe vermessen. Hierbei muß während der Messung immer wieder überprüft werden, ob sich die vorher bestimmten Quarzreflexe noch an den entsprechenden Positionen befinden, um ein eventuelles Verschieben des Koinzidenzmaßstabes zu erkennen und Falschmessungen zu verhindern.

Mit den so bestimmten  $\alpha$ -Quarzreflexen wird eine sogenannte Quarzkorrektur durchgeführt. Hierbei wird eine lineare Regressionsgerade bestimmt, um apparativ bedingte Abweichungen der  $4\theta$ -Werte zu ermitteln. Hiermit werden sodann die Substanzreflexlagen korrigiert. Gelingt es nun die Reflexlagen bestimmten Netzebenenscharen zuzuordnen (was ein Strukturmodell der Verbindung voraussetzt), kann leicht die Gitterkonstante berechnet werden.

In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Gitterkonstanten das Programm SOS [17] verwendet, das sowohl die lineare Regression als auch die eigentliche Gitterkonstantenberechnung automatisch durchführt.

## 7. Röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen

Ähnlich den Untersuchungen an Pulvern werden bei Einkristalluntersuchungen zum einen die Reflexlagen bzw. das Beugungsmuster und zum anderen die Reflexintensität ermittelt. Das Beugungsmuster der Reflexe liefert Informationen zur Ermittlung der Raumgruppe und damit der Symmetrieeigenschaften des Einkristalls. Die Reflexintensitäten stehen, wie noch zu zeigen sein wird, im Zusammenhang mit den Atomlagen bzw. Atomsorten der Verbindung in der Elementarzelle. Mit Hilfe dieser Erkenntnis ist der räumliche Aufbau des Kristalls hinreichend beschrieben.

Üblicherweise werden Röntgenreflexe entweder mit Röntgenfilmen (Filmmethoden) oder Zählrohren detektiert (Röntgenstrukturanalyse mittels IPDS oder AED).

### 7.1. Filmmethoden

Zur Ermittlung der Symmetrie einer Kristallstruktur haben sich Filmaufnahmen bestens bewährt. Ziel ist es hierbei immer, mehrere kristallographische Ebenen abzubilden. Aus der Symmetrie und den entsprechenden Auslöschungsbedingungen kann die Raumgruppe und damit die Gesamtheit der in dem Kristall vorkommenden Symmetrien ermittelt werden. Dies ist eine für die anschließende Strukturanalyse notwendige Voraussetzung.

Des weiteren dienen solche Aufnahmen dazu, die Qualität eines Kristalls zu beurteilen. In der vorliegenden Arbeit kamen hierzu zwei Verfahren zur Anwendung:

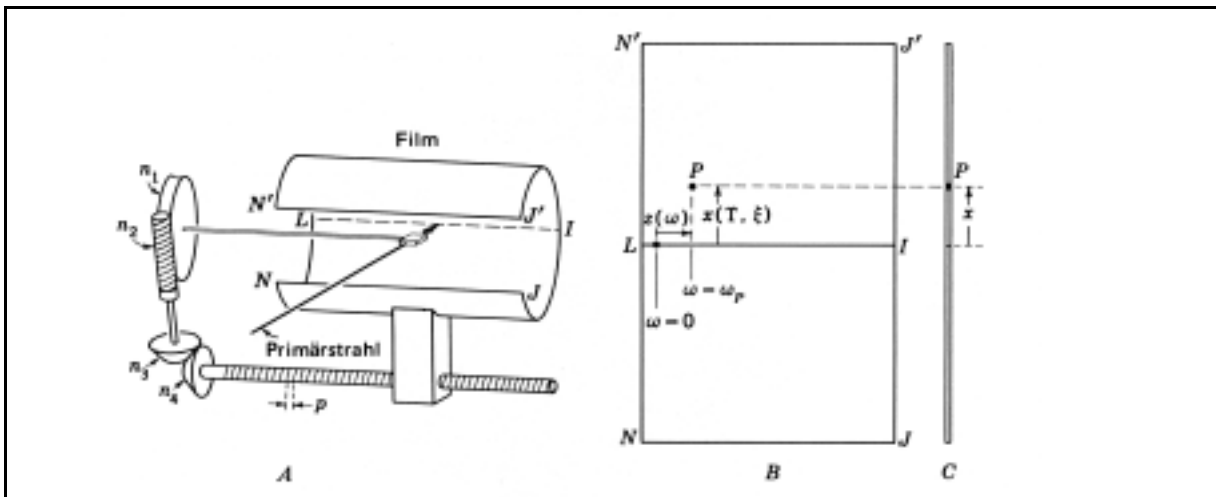
- 1.) Drehkristallmethode nach WEISSENBERG
- 2.) Präzessionsmethode nach BÜRGER

Die verwendete Röntgenstrahlung war im Falle einfacher Schwenkaufnahmen (Justierung der Kristalle, Beurteilung der Kristallqualität) ungefilterte Mo-Strahlung. Zur Anfertigung von Schichtaufnahmen wurde der mit Zr-Folie gefilterte Mo- $K_{\alpha}$ -Anteil ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) der Strahlung verwendet, um durch die Monochromasie der Strahlung Doppelreflexe zu vermeiden. Da sich mit Hilfe des Zirkonfilters der  $K_{\alpha 1}$ - nicht von dem  $K_{\alpha 2}$ -Anteil der charakteristischen Strahlung trennen läßt, wird in der Folge unter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlängenmittelwert der beiden Anteile verstanden unter Rücksicht auf die Tatsache, daß sich die Intensitäten von  $K_{\alpha 1}$  zu  $K_{\alpha 2}$  wie 2 zu 1 verhalten.



## 7.1.1. Drehkristallmethode nach WEISSENBERG [18]

Bei der Drehkristallmethode nach Weissenberg wird der zu untersuchende Kristall horizontal um die in Abb. 10 dargestellte Achse L gedreht. Senkrecht dazu wird der Primärstrahl geführt. Um den Kristall herum wird ein Metallzylinder angebracht, an dessen Innenseite der Röntgenfilm angebracht ist. In der Folge wird der Zylinder in Richtung der L-Achse um einen bestimmten Betrag  $p$  vor und zurück bewegt (Kammervorschub  $z$ ) und gleichzeitig damit gekoppelt der Kristall um diese horizontale Achse hin und her gedreht (Kristalldrehung  $\omega$ ).



**Abb. 10 :** Schematische Darstellung einer Weissenbergkamera

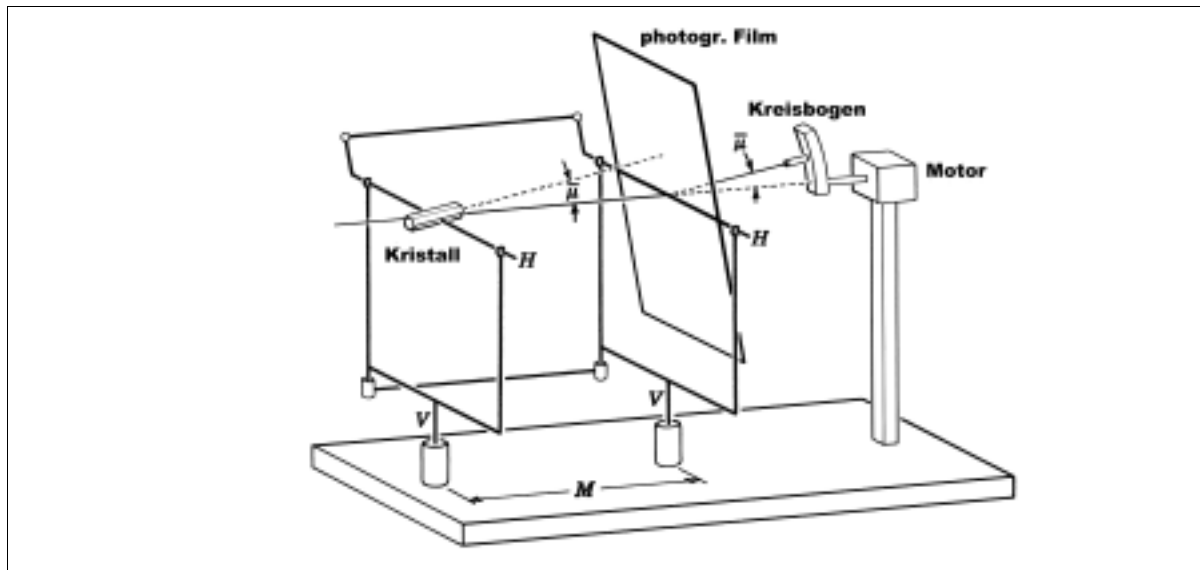
Ein einfacher Zusammenhang verknüpft nun mit Hilfe der Gerätekonstanten  $C_{\text{Weiss}}$  Kammervorschub und Kristalldrehung :

$$\omega = C_{\text{Weiss}} \cdot z \quad (6)$$

Weissenbergaufnahmen wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich zur Beurteilung der Kristallqualität verwendet.

## 7.1.2. Präzessionsmethode nach BÜRGER [19]

Das Grundprinzip einer solchen Kamera besteht in der gekoppelten kardanischen Anordnung von Kristall und Film wie in Abb. 11 dargestellt. Hierbei läßt sich ein sogenannter Schwenkwinkel  $\bar{\mu}$  relativ zur Primärstrahlachse einstellen, der den Präzessionswinkel der Filmnormalen um eben diese Primärstrahlachse herum bestimmt.



**Abb. 11 :** Schematischer Aufbau einer Präzessionskamera nach Bürger

Die Einstellung des Schwenkwinkels  $\mu$  erfolgt an der Kamera mittels verstellbarem Kreisbogen. Typischer Weise wurde hier bei normalen Schwenkaufnahmen zu Beurteilung der Kristallqualität ein Schwenkwinkel von  $10^\circ$ , zur Anfertigung von Schichtaufnahmen jedoch ein Schwenkwinkel von  $20 - 25^\circ$  verwendet.

Der Vergrößerungsabstand M kann bei den verwendeten Präzessionsgoniometern der Fa. HUBER auf 60-, 70- oder 100 mm eingestellt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich  $M = 60$  mm verwendet.

Zur Berechnung des Filmabstandes bei der Anfertigung von Schichtaufnahmen höherer Ordnung gilt bei der vorliegenden Anordnung :

$$F = \frac{M \cdot n \cdot \lambda}{d} \quad (7)$$

M : Vergrößerungsabstand (60 mm)

F : Filmabstand [mm] von M aus gerechnet

n : Ordnung der abzubildenden Schicht

$\lambda$  : Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ( $\text{Mo}_{K\alpha} = 0,71069 \text{ \AA}$ )

d : Identitätsabstand der Abzubildenden Schichten [ $\text{\AA}$ ]

Um bei einer solchen Schichtaufnahme nur Reflexe einer Ebene abzubilden, werden sogenannte Schichtblenden eingesetzt. Die Schichtblende wird hierzu zwischen Kristall und Film positioniert. Der Abstand der Blende vom Kristall aus gerechnet ergibt sich für eine Schicht mit gegebener Ordnung n zu :

$$s = \frac{r_{\text{Blende}}}{\tan\left(\arccos\left(\cos\bar{\mu} - \frac{n \cdot \lambda}{d}\right)\right)} \quad (8)$$

s : Abstand der Blende [mm]

$\bar{\mu}$  : Schwenkwinkel

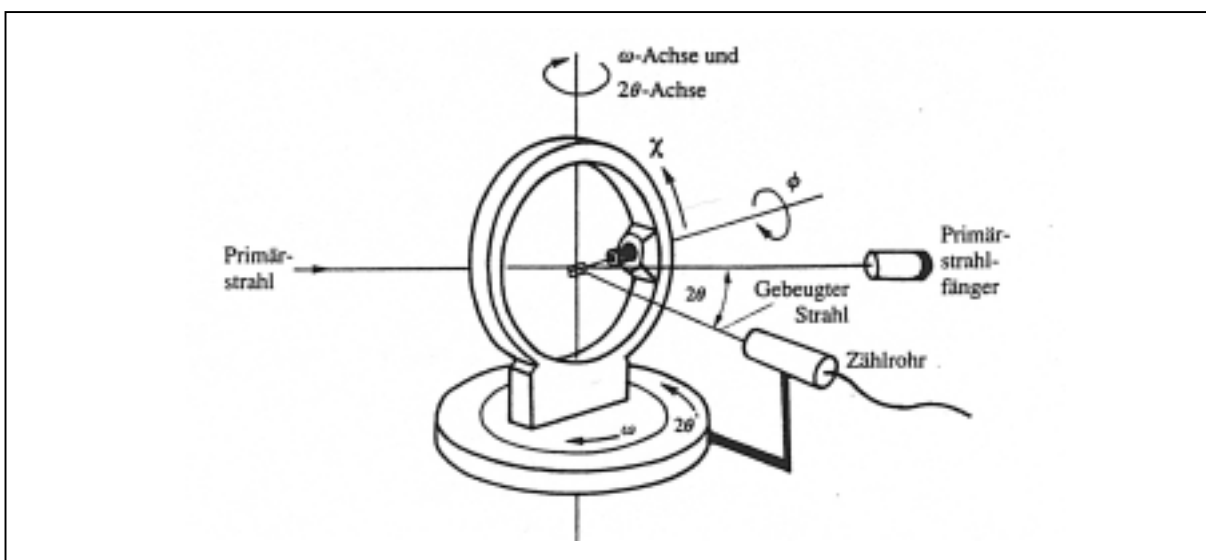
$r_{\text{Blende}}$  : Radius des Kreisschlitzes der Blende [mm]

Die Schichtblende besteht aus einer quadratischen Metallscheibe, in deren Mitte ein kreisrunder Schlitz angebracht ist. Jedem Präzessionsgoniometer steht ein Satz solcher Blenden mit verschiedenen Radien zur Verfügung.

## 7.2. Vierkreisdiffraktometer

Um den strukturellen Aufbau eines Kristalls zu ermitteln, ist es nötig, die Intensitäten der Reflexe hkl möglichst genau zu ermitteln. In der vorliegenden Arbeit erfolgte dies entweder am AED 2-Diffraktometer der Firma SIEMENS oder am IPDS-Diffraktometer (**I**maging **P**late **D**iffraktion **S**ystem) der Firma STOE.

Bei dem AED-Gerät handelt es sich um ein vollautomatisches 4-Kreisdiffraktometer mit Szintillationszähler und Eulerwiegen-Geometrie, welches mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung betrieben wird. Dieses äußerst robuste und zuverlässige Gerät wird im Institut überwiegend für die routinemäßige Bestimmung von Einkristallstrukturen eingesetzt.



**Abb. 12 :** Schematischer Aufbau eines Vierkreisdiffraktometers mit Eulerwiegegeometrie

Wie der Abb. 12 zu entnehmen ist, besteht ein solches Vierkreisdiffraktometer prinzipiell aus den Kreisen  $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$ . Hierbei besitzen die Kreise  $\omega$  und  $2\theta$  die gleiche Drehachse, welche senkrecht auf der Horizontalebene des Gerätes steht. Die Drehachse des  $\chi$ -Kreises steht parallel zur Horizontalebene, auf dessen Innenseite der Goniometerkopf bewegt wird. Mit dem  $\phi$ -Kreis schließlich wird der Goniometerkopf um die eigene Achse gedreht. Die Intensität der von dem Kristall gebeugten Strahlung wird von einem auf dem  $2\theta$ -Kreis befindlichen Szintillationszähler bzw. einer Bildplatte detektiert. Durch die Rotation aller Kreise können die verschiedenen Netzebenen eines Kristalls in Reflexionsstellung gebracht und somit ein Datensatz erstellt werden. Die Steuerung des Gerätes und die Auswertung der gemessenen Daten wird mit Hilfe eines Computers bewerkstelligt.

Das Gerät besitzt ein festgelegtes, rechtwinkliges Koordinatensystem. Beim sogenannten "Peak-Hunting" werden willkürlich ca. 25 möglichst intensitätsstarke Reflexe gesammelt und diese so ausgewertet, daß alle Reflexe zur Berechnung der Metrik eindeutig herangezogen werden können. Die relative Stellung des, durch das so gefundene, durch die Elementarzelle definierte, Koordinatensystems zu dem festgelegten Gerätekoordinatensystem ist die sogenannte Orientierungsmatrix.

Nun kann in Abhängigkeit von den Zellparametern der Raum systematisch nach Reflexen abgesucht und die zur Strukturanalyse nötige Anzahl an Daten gesammelt werden. Die Intensitätsbestimmung eines Reflexes erfolgt nun in der Weise, daß die Hintergrundstrahlung in Richtung des  $\omega$ -Kreises vor dem Reflex, die Intensität direkt auf dem Reflex und die Hintergrundstrahlung hinter dem Reflex bestimmt wird. In der Folge wird dann der Anteil der Hintergrundstrahlung aus der Reflexintensität herausgerechnet. Weiterhin werden während der Messung intensive Reflexe immer wieder gemessen (Referenzreflexe), um einerseits die konstante Strahlungsleistung der Röntgenquelle und andererseits den Zustand des Kristalls zu prüfen. Außerdem wird jeder Reflex einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Der so erhaltene Datensatz kann nun mit seinen  $|F_o(hkl)|^2$ -Werten einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden.

Bei dem IPDS-Gerät handelt es sich um ein vollautomatisches Einkristalldiffraktometer mit ortsempfindlichen Detektor, welches mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung betrieben wird. Dieses Gerät ist zusätzlich mit einer Tieftemperatureinrichtung der Firma OXFORD INDUSTRIES ausgestattet, wodurch Tieftemperatur-Messungen bis hin zu 100 K routinemäßig durchgeführt werden können. Durch die Verwendung eines Röntgenlichtleiters, der ungefähr zu einer Verdopplung

der Röntgenstrahlintensität führt, können auch Strukturbestimmungen an sehr kleinen Kristallen von rund 50 µm Größe durchgeführt werden. Die abgebeugten Röntgenreflexe werden mit einer Bildplatte ("imaging plate") aufgefangen, die aus einer mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotierten BaClF-Schicht besteht. Die durch Röntgenreflexe belichteten Stellen auf der Platte können mit Hilfe eines Lasers zur Emission von Photonen angeregt werden, welche mittels Detektor an einen angeschlossenen Computer übertragen werden. Zum Löschen der Reflexe auf der Platte wird diese einfach mit sichtbarem Licht belichtet.

Der Vorteil dieses Gerätes gegenüber "herkömmlichen" Diffraktometern mit Szintillationszählern besteht darin, daß die gesamte Beugungsinformation eines Kristalls wie auf einem Film festgehalten wird. Probleme bei einer Strukturbestimmung, welche beispielsweise durch verwachsene oder verzwilligte Kristalle, Bildung inkommensurabler Phasen oder dem Auftreten von Überstrukturen verursacht werden, können leichter erkannt und in einer Vielzahl von Fällen auch zufriedenstellend gelöst werden. Darüber hinaus können im Vergleich zu "herkömmlichen" Diffraktometern je nach Güte eines Kristalls und unabhängig von der Größe und Symmetrie der Elementarzelle Beugungsdaten in weitaus kürzerer Zeit gesammelt werden. Gibt man schon bei der Ermittlung der Reflexintensitäten eine Symmetrie in Form von Gitterrestriktionen vor, stellt der sogenannte  $R_i$ -Faktor ein Maß für die innere Konsistenz eines Datensatzes dar. Hierbei werden die Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe verglichen die idealerweise gleich sein sollten.  $R_i$  ist definiert als :

$$R_i = \sqrt{\frac{\sum n \cdot \sum w \cdot (|F_{om}| - |F_o|)^2}{\sum (n-1) \cdot \sum w \cdot |F_o|^2}} \quad (9)$$

$|F_o|$  : Gemessene Intensität symmetrieäquivalenter Reflexe

$|F_{om}|$  : Mittelwert der  $|F_o|$ -Werte

w : Wichtungsfaktor

n : Anzahl der symmetrieäquivalenten Reflexe

### 7.3. Röntgenstrukturanalyse

Analog der röntgenographischen Untersuchung eines Pulvers sind auch bei der Einkristalluntersuchung nur Intensität und Lage der Reflexe experimentell zugänglich. Mit Hilfe der gemessenen Intensitäten und Lagen von Reflexen aus der röntgenographischen

Untersuchung eines Einkristalls kann nun prinzipiell der atomare Bau desselben ermittelt werden.

### 7.3.1. Der Strukturfaktor

Die Röntgenbeugung kann wie in Abschnitt 6.2 erwähnt als die Reflexion an einer Netzebene betrachtet werden. Ist die Braggsche Bedingung erfüllt, tritt ein Reflex auf. Da eine Kristallstruktur im allgemeinen aber nicht aus nur einer Atomsorte besteht, stehen zumeist noch weitere, gleich orientierte Netzebenen in Reflexionsstellung. Die an den verschiedenen gleich orientierten Netzebenen abgebeugten Wellenzüge interferieren miteinander und erzeugen eine für die gegebene Anordnung der Atome definierte Reflexintensität. Die Amplitude der resultierenden Welle ist dann mit Hilfe der bekannten Euler-Beziehung durch den sogenannten Strukturfaktor gegeben :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \left\{ \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] + i \sin[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right\} = \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (10)$$

$f_i$  : Atomformfaktor

Der Atomformfaktor  $f_i$  ist proportional der Elektronendichte des jeweils an der Stelle  $x_j$ ,  $y_j$  und  $z_j$  in der Elementarzelle befindlichen Atoms. Der Ausdruck  $2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$  stellt die Phasenverschiebung eines Wellenzuges auf den festgelegten Ursprung der Elementarzelle dar. Die Amplitude der reflektierten Welle ist also jeweils eine Interferenz **aller** Streuwellen **aller** Atome in der Struktur.

Dividiert man Gl. 10 durch das Volumen der Elementarzelle, erhält man eine Elektronendichtefunktion, die sich von Elementarzelle zu Elementarzelle periodisch wiederholt :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \left\{ \cos[2\pi(hx + ky + lz)] + i \sin[2\pi(hx + ky + lz)] \right\} \quad (11)$$

Wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt, ist die beobachtbare Intensität eines Reflexes proportional zu dem Quadrat der Amplitude (also hier dem Strukturfaktor). Da der Strukturfaktor eine komplexe Zahl darstellt, ist dessen Quadrat eine reelle Zahl. Betrachtet man die komplexe Zahlenebene, so stellt eine komplexe Zahl  $z = a + ib$  einen Vektor zu einem Punkt dieser Ebene dar. Im Sinne des Zeigerdiagrammes ist diese Zahl dann gleichwertig durch ihren Betrag und ihre Phase (also Winkel relativ zur reellen Achse) beschrieben. Das Quadrat der komplexen Zahl ergibt sich durch die Multiplikation mit ihrer komplex konjugierten Zahl  $z^* = a - ib$ . Das Resultat  $z^2 = a^2 + b^2$  ist ein Vektor entlang der reellen Achse bzw. eine reelle Zahl. Damit ist die Phase verschwunden, welche zur Bestimmung der absoluten realen Position benötigt wird (Phasenproblem).

Im Falle zentrosymmetrischer Strukturen reduziert sich die Frage nach der Phase auf ein reines Vorzeichenproblem, da sich die Imaginärteile der Strukturfaktoren  $F_{hkl}$  und  $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$  bei der Fouriersynthese/–analyse gegeneinander aufheben.

Der dem Experiment angepaßte Zusammenhang zwischen dem Betragsquadrat des Strukturfaktors und den experimentellen Größen ist :

$$|F_{hkl}|^2 = \frac{E_{hkl} \cdot \omega}{I_0} \cdot \frac{m_e^2 \cdot c^4}{e^4 \cdot \lambda^3 \cdot N^3 \cdot \Delta V} \cdot \frac{1}{L} \cdot \frac{1}{P} \quad (12)$$

$\lambda$  : Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

$e$  :  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  C (Elementarladung)

$N$  : Anzahl der Elementarzellen pro Volumeneinheit

$I_0$  : Intensität des Primärstrahls [Energie/(Zeit · Fläche)]

$\omega$  : Winkelgeschwindigkeit der Kristallrotation [Radiant/Zeit]

$m_e$  :  $9,1095 \cdot 10^{-31}$  kg (Ruhemasse des Elektrons)

$\Delta V$  : Kristallvolumen

$c$  :  $2,9979 \cdot 10^8$  m/s (Lichtgeschwindigkeit)

$L$  : Lorentzfaktor

$P$  : Polarisationsfaktor

### 7.3.2. Strukturaufklärung

Um dennoch zu einem Lösungsansatz zu kommen, werden bei der Strukturaufklärung zumeist zwei Methoden eingesetzt :

a.) Die Pattersonfunktion

b.) Direkte Methoden

Beide Methoden dienen dazu, sogenannte Startlagen zu ermitteln, um mit deren Hilfe einerseits die Phasen aller  $F_{hkl}$  festzusetzen und andererseits einen Teil der Elektronendichte zu lokalisieren. Mittels Differenzfouriersynthese wird die Gesamtstruktur schrittweise verfeinert.

### 7.3.3. Die Pattersonfunktion :

Der Strukturlösungsansatz nach PATTERSON [20] bezieht sich auf die Fragestellung, welche strukturellen Informationen allein in  $|F_{hkl}|^2$  bestimmt sind. Damit geht man zunächst der Bestimmung der Phasen der  $F_{hkl}$  aus dem Weg. Es wird hiermit versucht, aus den experimentell zugänglichen Eigenschaften von  $F_{hkl}$  die wichtigsten Lageparameter direkt zu ermitteln.

Das Betragsquadrat des Strukturfaktors  $F_{hkl}$  kann im Sinne komplexer Zahlen als :

$$|F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot \bar{F}_{hkl} \quad (13)$$

als das Produkt von  $F_{hkl}$  mit seiner komplex Konjugierten dargestellt werden. Damit ergibt sich :

$$F_{hkl} \cdot \bar{F}_{hkl} = \left( \sum_j f_j \cdot e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \right) \cdot \left( \sum_j f_j \cdot e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \right) \quad (14)$$

Da der Atomformfaktor  $f_j$  der Elektronendichte der Atomsorte  $j$  proportional ist, läßt sich eine Elektronendichtefunktion  $\rho(X, Y, Z)$  formulieren :

$$\rho(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \{ \cos[2\pi(hX + kY + lZ)] + i \sin[2\pi(hX + kY + lZ)] \} \quad (15)$$

Mit  $V$  als dem Volumen der Elementarzelle und mit Hilfe der Eulerschen Beziehung vereinfacht man wiederum zu :

$$\rho(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{i2\pi(hX + kY + lZ)} \quad (16)$$

Die Koordinaten  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  stellen reale Koordinaten in der Elementarzelle dar, an denen die Elektronendichte untersucht wird ("Rasterkoordinaten"). Anschaulich hat man damit einen Ausdruck gefunden, der die Elementarzelle als die kleinste Einheit einer periodisch verlaufenden Elektronendichtefunktion darstellt. Um komplexe periodische Eigenschaften zu beschreiben, kann man sich elegant der Fouriersynthese/-analyse bedienen. Die Strukturfaktoren stellen in diesen Fourierreihen die sogenannte Fourierkoeffizienten dar.

Dehnt man diese Betrachtung auf eine mehrere verschiedene Atome enthaltene Elementarzelle aus, erhält man die sogenannte Pattersonfunktion in allgemeiner Form zu :

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \{ \cos[2\pi(hu + kv + lw)] + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)] \} \quad (17)$$

Die Koordinaten  $u$ ,  $v$  und  $w$  stellen nunmehr die Koordinaten im sogenannten Pattersonraum dar. Sie sind Differenzkoordinaten zwischen zwei Atomlagen und beziehen sich auch auf die Elementarzelle als Koordinatensystem. Wie aus Gl. 17 hervorgeht, wird in der Pattersonfunktion die Strukturamplitude  $F_{hkl}^2$  eingesetzt, die experimentell aus den Reflexintensitäten zugänglich ist. In der Folge wird nach allen Koordinatentripel  $uvw$  gesucht, für die die Pattersonfunktion ein Maximum aufweist. Die Kristallstruktur wird hierbei in ein neues Gitter abgebildet, dessen Gitterpunkte die Endpunkte der Abstandsvektoren von je zwei Atomen darstellen (Pattersonmaxima), welche vom Ursprung der Elementarzelle aufgetragen werden. Diese Form der Abbildung erzeugt immer ein zentrosymmetrisches Gitter im Pattersonraum. Mit Hilfe dieser experimentell bestimmbaren Abstandsvektoren unter Kenntnis der richtigen Raumgruppe



können nun u.U. reale Atompositionen zugeordnet werden, indem aus den Lagen der Raumgruppen die theoretisch berechenbaren Abstandsvektoren mit den gefundenen verglichen werden. Die Intensität eines Pattersonmaximums ist hierbei einfach :

$$I_p = Z_1 \cdot Z_2 \quad (18)$$

Mit  $Z_i$  als den Elektronenzahlen der beteiligten Atome.

Damit sind dann unter günstigen Umständen die realen Positionen von schweren Atomen direkt bestimmbar. Diese sogenannten Schweratomlagen können in der Folge dazu dienen, ein erstes Strukturmodell zu entwerfen, um dann die Strukturfaktoren und deren Phase zu berechnen.

#### 7.3.4. Direkte Methoden

Intention aller direkten Methoden ist es, aus dem experimentell bestimmten Datensatz die Phasen direkt abzuleiten. Dieses Problem ist bislang nicht allgemein lösbar, jedoch existiert ein Reihe bekannter Beziehungen, die unter Umständen eine Bestimmung der Phasen möglich macht.

Die von HARKER und KASPER [21] angewendeten Ungleichungen auf den Strukturfaktor  $F_{hkl}$  ermöglichen es, mit Hilfe der sogenannten unitären Strukturamplituden  $U_{hkl}$  mit  $U_{hkl} = F_{hkl}/Z$  und  $Z$  als der Anzahl der in der Elementarzelle vorhandenen Elektronen, Voraussagen über die Wahrscheinlichkeit des Vorzeichens (der Phase) des Strukturfaktors in Abhängigkeit von seinem Betragsquadrat zu treffen.

Einem anderen Ansatz von SAYRE, KARLE UND HAUPTMANN [22] liegt die Überlegung zugrunde, daß sich der Strukturfaktor  $F_{hkl}$  aus der Produktsumme aller Strukturfaktoren gemäß :

$$F_{hkl} = k \cdot \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h', k-k', l-l'} \quad (19)$$

berechnen läßt. Hierbei zeigt sich, daß gewöhnlich ein Glied dieser Summe in Relation zu den anderen so groß ist, daß es den Absolutwert des Strukturfaktors  $F_{hkl}$  bestimmt. Mit dem Absolutwert ist aber auch automatisch die Phase des Strukturfaktors bestimmt. Greift man sich nun einen starken Reflex  $hkl$  heraus, ist dieser mit hoher Wahrscheinlichkeit von dem stärksten Glied beeinflusst. Damit kann für das Vorzeichen (Signum  $S_{hkl}$ ) der Phase eines Reflexes  $hkl$  folgende bekannte sogenannte  $\Sigma_2$ -Beziehung formuliert werden :

$$S_{hkl} = S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h', k-k', l-l'} \quad (20)$$

bzw. folglich :

$$S_{hkl} \cdot S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h', k-k', l-l'} = +1 \quad (21)$$

Hierbei werden also drei Reflexe miteinander gekoppelt.

In einem ersten Schritt muß nun eine sogenannte Paritätstabelle erstellt werden. Diese ergibt sich aus den drei Millerschen Indizes durch Permutation derselben auf gerade (g) oder ungerade(u) Werte. Damit ergeben sich immer 8 sogenannte Paritätsklassen.

Paritätskl.	1	2	3	4	5	6	7	8
h	g	g	g	u	g	u	u	u
k	g	g	u	g	u	g	u	u
l	g	u	g	g	u	u	g	u

Des weiteren ist es wichtig, einen Ursprung zu wählen, auf den sich alle weiteren Überlegungen beziehen. Verlagert man den Ursprung, beobachtet man aufgrund der Raumgruppensymmetrie Veränderungen der Vorzeichen der Paritätsklassen. Somit ordnet man einem Ursprung jeweils einen Satz von 8 Phasen (jede Paritätsklasse eine Phase) zu. Reflexe der Paritätsklasse ggg sind strukturinvariant und die Phase des Reflexes ist immer gleich und darf nicht zur Phasenfestlegung benutzt werden.

Wählt man drei Reflexe aus unterschiedlichen Paritätsklassen so aus, daß in diesen Klassen bei der Verschiebung des Ursprungs alle Varianten von + und – auftreten, kann man eine Vorzeichenkombination frei wählen und legt den Ursprung damit fest. Weiterhin hat man so drei Reflexen jeweils eine Phase zugeordnet.

Anschließend ordnet man alle Reflexe zwischen denen eine  $\Sigma_2$ -Beziehung besteht. Unter Umständen lassen sich dann die Vorzeichen weiterer Reflexe sinnvoll ermitteln. Ist eine eindeutige Vorzeichenzuweisung nicht möglich, kann eine symbolische Vorzeichenzuweisung erfolgen, indem man ein (oder mehrere) Symbol(e) für + oder – zuweist. Damit ergeben sich dann Phasensätze, in denen dann die richtigen Vorzeichen durch "ausprobieren" ermittelt werden müssen. Im günstigsten Falle sind damit alle Phasen bestimmbar. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zuordnung einer Phase zu einem Reflex hkl richtig erfolgt ist ergibt sich nach COCHRAN und WOOLFSON [23] zu :

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \tanh \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot E_{hkl} \cdot E_{h'k'l'} \cdot E_{h-h', k-k', l-l'} \right) \quad (22)$$

Hierbei ist N die Anzahl gleich schwerer Atome in der Elementarzelle und  $E_{hkl}$ , den sogenannten normalisierten Strukturfaktoren. Diese werden erhalten, indem man den jeweiligen Strukturfaktor durch den Mittel- bzw. Erwartungswert über alle Strukturfaktoren eines Datensatzes dividiert.

$$E_{hkl}^2 = k \cdot \frac{F_{hkl}^2}{F_{erw.}^2} \quad (23)$$

### 7.3.5. Differenzfouriersynthese

Ausgehend von den ermittelten Startlagen können mit Hilfe von Gl. 11 die vorläufige Elektronendichteverteilung  $\rho_{calc}$  berechnet werden (Fouriersynthese). Damit kann man dann nach Abzug der berechneten Elektronendichte von den beobachteten  $\rho_{obs}$  die Restelektronendichte ermitteln. Der Ausdruck  $\rho_{obs} - \rho_{calc}$  stellt somit die Differenzfouriersynthese dar. Bei der Verfeinerung der Struktur gilt es nun, diese Differenz zu minimieren.

### 7.3.6. Gütefaktoren einer Strukturlösung

Um über den Wahrheitsgehalt einer Strukturlösung eine Aussage machen zu können, wurden verschiedene Gütefaktoren definiert. Der konventionelle R-Wert (residual value) ist :

$$R = \frac{\sum_{hkl} \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum_{hkl} \|F_o\|} \quad (24)$$

Darüber hinaus existieren noch gewichtete Gütefaktoren (weighted residual values)  $wR$  und  $wR_2$ . Der gewichtete Residualwert  $wR_2$  ist gegeben mit :

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w \cdot (F_o^2)^2}} \quad (25)$$

Der Wichtungsfaktor kann mit Hilfe des Strukturlösungsprogramms SHELXL93 u.U. über entsprechende Eingabewerte angepaßt werden. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Strukturlösungen hatten immer einen Wichtungsfaktor  $w$  der folgenden Form :

$$w = \frac{1}{\sigma(F_o^2)^2 + (a \cdot 1/3 \cdot (F_{o/max.}^2 + 2 \cdot F_c^2))^2 + b \cdot 1/3 \cdot (F_{o/max.}^2 + 2 \cdot F_c^2)} \quad (26)$$

mit  $\sigma(F_o^2)$  als der Standardabweichung der  $F_o^2$ -Werte und  $a$  und  $b$  als Ausgleichsfaktoren. Die Angabe der  $wR_2$ -Daten beziehen sich in der vorliegenden Arbeit immer auf alle Reflexe.

### 7.3.7. Der anisotrope Temperaturfaktor

Die Atome in einem Kristall sind nicht auf ihren Positionen fixiert sondern führen auf Grund der thermischen Energie Schwingungen aus. Dieser Umstand führt natürlich dazu, daß die Elektronen eines Atoms im Raum anders verteilt sind als dies für ein ruhendes Atom zu erwarten

ist. Die Schwingung eines Atoms in einem Kristallverband kann nicht in allen Raumrichtungen gleich (isotrop) erfolgen, da seine Umgebung (Liganden, Bindungen) anisotrop ist. Eine solche anisotrope Schwingung stellt letztlich eine ellipsoide Elektronenverteilung um eine Position im Raum dar, die durch ein sogenanntes Schwingungsellipsoid beschrieben wird. Dieses Schwingungsellipsoid wird durch ein aus drei orthogonalen Achsen bestehendes Koordinatensystem beschrieben, deren Achslängen die Dimension und Orientierung des Ellipsoides im Raum definieren.

$$f_j = f_j^0 \cdot e^{-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)} \quad (27)$$

Hierbei sind die Glieder  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  und  $U_{33}$  die Quadrate der Hauptachsen des Schwingungsellipsoides. Die gemischten  $U_{ij}$ -Glieder definieren die Lage des Schwingungsellipsoides relativ zu den reziproken Achsen  $a^*$ ,  $b^*$  und  $c^*$ .

### 7.3.8. Die Absorptionskorrektur

Röntgenstrahlung der Intensität  $I_0$  erfährt beim Durchtritt durch Materie aufgrund von Streuungs- oder Ionisationsprozessen eine Schwächung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe  $x$  und dem linearen Schwächungskoeffizienten  $\mu$  gemäß :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (28)$$

Die experimentell bestimmte Reflexintensität ist damit um einen Betrag gemindert, der bei der Strukturbestimmung berücksichtigt werden muß. Daher wird der Datensatz vor der Strukturlösung absorptionskorrigiert. In der vorliegenden Arbeit wurden die Reflexintensitäten entweder numerisch oder empirisch mit Hilfe sogenannter  $\Psi$ -Scans korrigiert.

Die numerische Absorptionskorrektur setzt die Kenntnis der Kristallgeometrie voraus. Läßt sich die Dimension der Begrenzungsflächen eines Kristalls vermessen, kann diese Methode zur Anwendung kommen.

Zur empirischen Absorptionskorrektur müssen zuerst  $\Psi$ -Scans durchgeführt werden. Hierzu wählt man einige starke und gut bestimmte Reflexe aus und bestimmt deren Reflexprofil indem man den Kristall jeweils um die Netzebenennormale des jeweiligen Reflexes rotiert und mißt ca. alle  $10^\circ$  die jeweilige Intensität. Somit läßt sich ein dreidimensionales Absorptionsprofil des Kristalls erstellen, auf dessen Basis der Datensatz korrigiert werden kann.

## 8. Magnetische Messung

Die Kraftwirkung zweier Magnetischer Pole aufeinander wird durch ein Coulombsches Gesetz beschrieben :

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \cdot \frac{\phi_1 \cdot \phi_2}{r^2} \cdot \vec{r} \quad (29)$$

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ As/Vm}$  (magnetische Feldkonstante)

Hierbei ist die Größe  $\phi_i$  die jeweilige Polstärke oder auch der sogenannte magnetische Fluß, während  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante ist. Die vom Pol  $\phi_1$  im Abstand  $r$  erzeugte Feldstärke ist dann :

$$\vec{H} = \frac{\vec{F}}{\phi_2} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \cdot \frac{\phi_1}{r^2} \cdot \vec{r} \quad (30)$$

Wird nun Materie in ein Magnetfeld eingebracht, richten sich die magnetisierbaren Anteile in diesem aus. Damit wird das effektiv herrschende Magnetfeld :

$$M = \chi \cdot H \quad (31)$$

Die Konstante  $\chi$  ist die sogenannte Suszeptibilität einer Probe. Da  $\chi$  direkt von der Anzahl magnetisch orientierbarer Pole abhängt wird im allgemeinen die Molsuszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  verwendet.

Im Falle paramagnetischer Substanzen wird die molare Suszeptibilität von Flüssigkeiten und Festkörpern (bei denen es zu Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Polen kommen kann) durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben :

$$\frac{1}{\chi_{\text{mol}}} = \frac{T - \Theta}{C} = T \cdot \frac{1}{C} - \frac{\Theta}{C} \quad (32)$$

Somit stehen  $1/\chi_{\text{mol}}$  und die absolute Temperatur  $T$  im Sinne einer linearen Gleichung im Zusammenhang. Damit wird aber auch :

$$C = \chi_{\text{mol}}(T - \Theta) \quad (33)$$

Mit  $C$  als der Curie-Konstanten. Diese läßt sich gemäß

$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3k} \cdot \mu_{\text{mag}}^2 \quad (34)$$

$N_A : 6,022 \cdot 10^{23}$  (Avogadro-Konstante)

$k : 1,381 \cdot 10^{-23}$  (Boltzmann-Konstante)

berechnen, wobei  $\mu_{\text{mag}}$  das magnetische Moment darstellt. Dieses stellt ein Maß für den Magnetismus einer Substanz dar. Der Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und Suszeptibilität ist folglich :

$$\mu_{\text{mag}} = \sqrt{\frac{3k \cdot \chi_{\text{mol}} (T - \Theta)}{\mu_0 N_A}} \quad (35)$$

$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$  (Bohrsches Magneton)

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgt in der vorliegenden Arbeit nach der Faraday-Methode. Der diesem Experiment angepaßte Zusammenhang zwischen der Grammsuszeptibilität und der gemessenen Kraft  $F$  ist gegeben mit :

$$\chi_g = \frac{F}{m \cdot B \cdot \left( \frac{dB}{dx} \right)} \quad (36)$$

$\chi_g$  : Grammsuszeptibilität

$m$  : Masse der Probe [g]

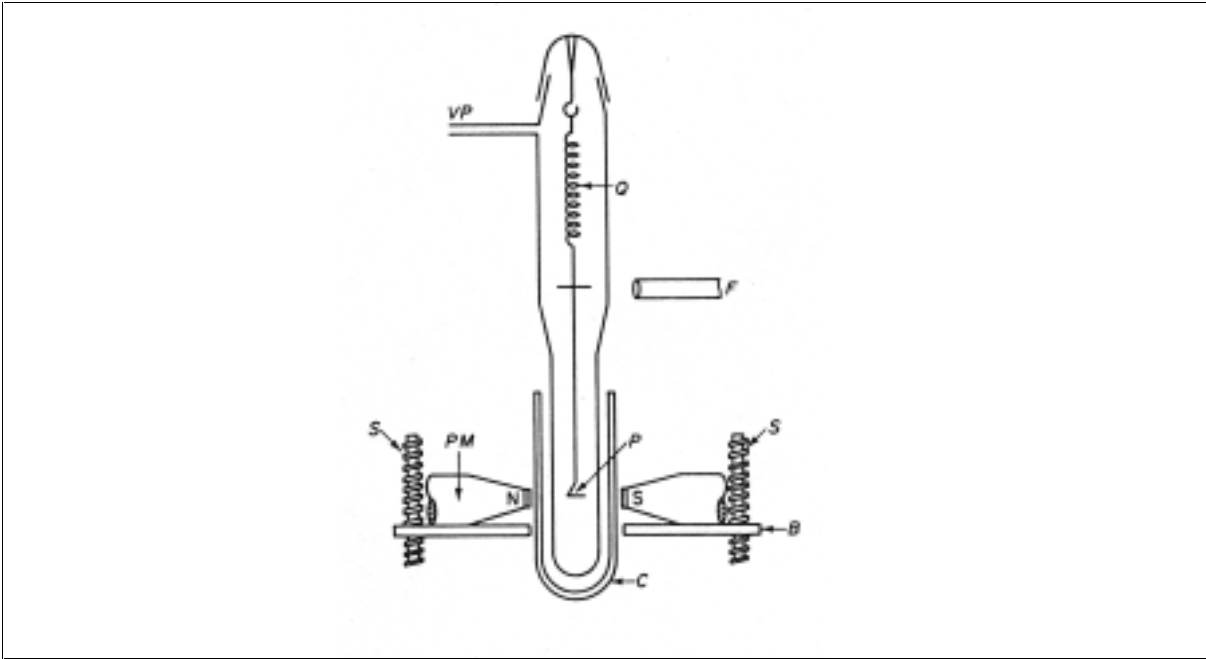
$(dB/dx)$  : Gradient der magnetischen Induktion

$B$  : Feldstärke [A/m]

$F$  : gemessene Kraft [N]

Für die verwendete Meßanordnung ist das Produkt  $B \cdot (dB/dx)$  in einem bestimmten Bereich konstant und bekannt.

Der schematische Aufbau einer magnetischen Waage nach Faraday ist in Abb. 13 dargestellt. Wenige Milligramm der homogenen, möglichst feingemörserten Probe werden zur Messung unter Argon in eine Quarzampulle eingeschweißt. Die Einwaage wurde zuvor mittels Differenzwägung ermittelt. Dann wird bei verschiedenen Temperaturen die Gewichtsänderung der Probe bei zehn verschiedenen Feldstärken gemessen und daraus die Grammsuszeptibilität bestimmt. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Verdampferkryostaten C mit flüssigem Helium oder Stickstoff eingestellt.



**Abb. 13 :** Schematischer Aufbau einer magnetischen Waage nach Faraday

Der die Probe enthaltende Innenraum wird gleichzeitig mit gasförmigem Helium bzw. Stickstoff bei einem Druck von ca. 20- bis 50 Torr geflutet, um den thermischen Austausch zu gewährleisten und sowohl Thermomolekularströmung durch zu hohen Druck als auch verminderten thermischen Austausch durch zu geringen Druck zu verhindern.

Die Molsuszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  ergibt sich nach der Korrektur des diamagnetischen Anteils des als Probenbehälter verwendeten Quarzröhrchens [24] aus der Grammsuszeptibilität leicht durch die Multiplikation mit der Molmasse.

Der Zusammenhang mit der Anzahl Bohrscher Magnetonen ist dann :

$$\frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_B} = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}}^{\text{kor.}} \cdot (T - \Theta)} \quad (37)$$

Theoretisch berechnet sich die Anzahl Bohrscher Magnetonen bzw. das magnetische Moment (ohne bzw. nur geringer Spin-Bahn-Kopplung) des sogenannten "spin-only"-Anteils zu :

$$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B} = 2\sqrt{S(S+1)} \quad (38)$$

Zum Beispiel erhält man für ein  $d^2$ -Spinsystem wie  $\text{Ti}^{2+}$  dann einen Wert von  $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 2,83$ .

## 9. Beschreibung von Kristallstrukturen

### 9.1. Ionenradien

Bei der Betrachtung von Kristallstrukturen erweist sich die Beschreibung der Atome bzw. Ionen in erster Näherung als Kugeln, als außerordentlich hilfreich. Hierbei stellt sich allerdings die Frage nach deren tatsächlicher räumlicher Ausdehnung bzw. nach den jeweiligen Radien solcher Kugeln.

Der Abstand zwischen zwei Ionen in einem Kristall ist über Röntgenbeugungsexperimente zugänglich. Für gut bestimmte Systeme lassen sich Elektronendichteverteilungen erstellen, deren Minima als Begrenzungslinie zweier Ionen gelten können. Die Problematik dieses Verfahrens besteht allerdings darin, daß die sich ergebenden Abweichungen von der Kugelsymmetrie gleichzeitig wieder das Elektronendichteminimum als Bezugspunkt in Frage stellen.

Eine von HOPPE [25] vorgeschlagene Methode erlaubt es, unter Berücksichtigung aller in einer Verbindung auftretender Abstände zu dem jeweils betrachteten Teilchen sogenannte fiktive Ionenradien zu berechnen.

Hierzu werden zunächst die Abstände aller Teilchen zu einem betrachteten Zentralteilchen aus sogenannten fiktiven Ionenradien (FIR, reduzierte Abstände) umgerechnet.

$$FIR(h \rightarrow j)_j = d(h \rightarrow i)_j \cdot \frac{R(h)}{R(h) + R(i)} \quad (39)$$

$d(h \rightarrow i)_j$  : j-ter Abstand zwischen dem Zentralatom h und Teilchen i

$R(h), R(i)$  : Radien der Teilchen h bzw. i

Hiermit wird dann der sogenannte mittlere fiktive Ionenradius MEFIR (**M**edium **E**ffektive **I**onic **R**adius) errechnet gemäß :



$${}^1\text{MEFIR}(h) = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} \text{FIR}(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left\{ \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{\text{FIR}(h \rightarrow i)_1} \right\}^6 \right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left\{ \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{\text{FIR}(h \rightarrow i)_1} \right\}^6 \right]} \quad (40)$$

$n$  : Häufigkeit der fiktiven Ionenradien

$\text{FIR}(h \rightarrow i)_1$  : kleinster fiktiver Ionenradius

Der somit ermittelte  ${}^1\text{MEFIR}$  ist der Startwert einer Iteration, die nach (zumeist wenigen)  $n$  Zyklen einen konstanten Wert annimmt ( ${}^n\text{MEFIR}$ ).

## 9.2. Koordinationszahlen

Unter der Koordinationszahl eines Atoms (Ions) in einer Kristallstruktur versteht man die Anzahl direkt benachbarter Atome. Hierbei besteht die Schwierigkeit, zu definieren, wie weit man sich von dem Zentralteilchen entfernen darf, um noch von einer Koordinationssphäre zu sprechen. Als ein Kriterium für die Koordination zweier Teilchen muß man die (ionische, dipolare oder kovalente) elektrostatische Wechselwirkung beider betrachten. Da dieser prinzipiellen Überlegung folgende sogenannte ECoN-Konzept ("Effective Coordination Number") von HOPPE [25] bedient sich der Eigenschaft der Dispersionskraft, deren Wert sich mit dem Exponenten 6 entwickelt und Beiträge entfernter Teilchen stark unterdrückt.

$$\text{ECoN}(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot e^{\left[ 1 - \left( \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{\text{MEFIR}(h \rightarrow i)} \right)^6 \right]} \quad (41)$$

Es zeigt sich, daß für gut bestimmte Strukturen der auf diese Weise berechenbare ECoN-Wert mit der klassischen Koordinationszahl (C.N.) völlig übereinstimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden die ECoN-Werte :

- für alle Nachbarn eines Zentralteilchens
  - ausschließlich für Nachbarn mit entgegengesetztem Ladungssinn
- berücksichtigt bzw. angegeben.

## 9.3. Motive der gegenseitigen Zuordnung

Die von HOPPE [26] vorgestellte Darstellung der sogenannten Motive der gegenseitigen Zuordnung stellt eine Weiterentwicklung der von NIGGLI [27] entwickelten Formelsprache dar,

die weitere strukturelle Informationen enthält. Hierbei werden die koordinativen Verknüpfungen sowie MEFIR- und ECoN-Werte für jedes Ion tabellarisch dargestellt.

#### **9.4. Strukturbeschreibung**

Die Beschreibung des Aufbaus einer Kristallstruktur erfolgt in der vorliegenden Arbeit nach folgendem Schema :

- Primärstruktur : Beschreibung der in der Struktur vorkommenden Koordinationspolyeder
- Sekundärstruktur : Beschreibung der Anordnung und Verknüpfung der jeweiligen Koordinationspolyeder zu Strukturbausteinen in der Kristallstruktur
- Tertiärstruktur : Beschreibung der Anordnung und Verknüpfung der Strukturbausteine im dreidimensionalen Kristallverband

## 10. Der Madelungsanteil der Gitterenergie

Unter der sogenannten Gitterenergie versteht man diejenige Energie, die man gewinnt, wenn man die Gitterbausteine einer Verbindung aus unendlicher Entfernung einander nähert, bis diese sich in ihren Positionen befinden.

Ein wichtiger Faktor bei der Bildung eines Kristalls ist die Verminderung der Energie des Systems. Für diese Verminderung sind mehrere Faktoren verantwortlich. Für vorwiegend ionisch aufgebaute Strukturen wird hierbei die Coulombsche Wechselwirkung die bestimmende Größe.

Die Gitterenergie  $E_{\text{Gitter}}$  setzt sich hierbei wie folgt zusammen :

$$E_{\text{Gitter}} = E_M + E_B + E_D + E_K + E_P + E_0 + E_{\text{Korr}} \quad (42)$$

$E_M$  : MAPLE (Madelung Part of Lattice Energie)

$E_B$  : Bornsche Abstoßungsenergie

$E_D$  : Dispersionsenergie nach HEITLER und LONDON

$E_K$  : kovalenter Anteil der Bindungsenergie

$E_P$  : Wechselwirkungsenergie der Ion-Dipol-Wechselwirkung

$E_0$  : Nullpunktsenergie

$E_{\text{Korr}}$  : Korrekturterm zur Anpassung berechneter und gemessener Gitterenergien

Für die in der vorliegenden Arbeit dargestellten, vorwiegend ionischen Verbindungen, gilt für den sogenannten Madelungsanteil der Gitterenergie :

$$MAPLE = N_A \cdot |q_1| \cdot |q_2| \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{A}{R} \quad (43)$$

$N_A$  : Avogadro Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$q$  : Ionenladung

$e$  : Elementarladung ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )

$\epsilon_0$  : Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ )

$A$  : Madelungsfaktor (strukturabhängig)

$R$  : kürzester Abstand Kation-Anion

Unter der Bornschen Abstoßungsenergie ( $\sim 1/r^6$ ) versteht man den Energieanteil, der bei zu geringem interatomarem Abstand durch die Abstoßung der gleichsinnig geladenen Elektronenhüllen bedingt ist.

Die Ursache für den Anteil der Dispersionsenergie  $E_D$  liegt in der Wechselwirkung induzierter Dipole. Weiterhin können diese partiell geladenen induzierten Dipole wiederum mit den ionischen Eigenschaften der Atome wechselwirken (Ion-Dipol-Wechselwirkung), wodurch ein weiterer Energiebeitrag  $E_P$  resultiert.

Auch in vorwiegend ionischen Verbindungen liegt zumeist ein (wenn auch geringer) Anteil an kovalenter Bindung vor, dessen Wechselwirkungsbeitrag  $E_K$  mitberücksichtigt werden muß. Selbst am absoluten Nullpunkt der Temperatur ergibt sich gemäß der Quantentheorie noch ein Energiebeitrag  $E_0$ , dessen Ursache in am absoluten Nullpunkt noch vorhandenen Schwingungszuständen liegt.

Der Madelungsanteil der Gitterenergie einer polynären Verbindung entspricht seinem Betrage nach dem Wert aus der Summe der MAPLE-Werte [28], [29], [30] der binären Verbindungen, aus denen er aufgebaut ist. Die Praxis hat gezeigt, daß die Abweichung dieser beiden Werte für gut charakterisierte Verbindungen meist nicht größer als 1% ist. Treten dennoch größere Abweichungen auf, kann diese verschiedene Gründe haben. Die Ursache hierfür kann in einem fehlerhaften Strukturmodell liegen, die Koordinationsverhältnisse oder der strukturelle Aufbau (Schichtstruktur, Gerüststruktur) der binären und polynären Verbindungen sind sehr unterschiedlich oder der kovalente Bindungsanteil ist nicht mehr vernachlässigbar klein.

Die Berechnung des MAPLE-Wertes einer Verbindung kann bequem mit dem Programm MAPLE [31] vorgenommen werden.

## 11. Verwendete Rechnerprogramme

Alle durchgeführten Berechnungen wurden an institutseigenen Personalcomputern durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit kamen folgende Rechnerprogramme zur Anwendung :

ATOMS	: Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen (Polyederdarstellung)
BLENDI	: Programm zur Bestimmung der Geräteparameter zur Durchführung von Schichtaufnahmen
LAZY PULVERIX	: Simulation von Guinier-Röntgendiffraktogrammen [32]
HABITUS	: Programm zur Optimierung der Kristallgestalt [33]
MAPLE	: Programm zur Berechnung von MAPLE, ECoN und MEFIR [31]
MICROSOFT-EXCEL 97	: Tabellenkalkulationsprogramm zur Auswertung und Darstellung der Magnetischen Messungen
MICROSOFT-VISUAL C++ 5.0	: Entwicklungsumgebung zur Programmierung von BLENDI
MICROSOFT-WORD 97	: Textverarbeitungsprogramm zum Erstellen der vorliegenden Arbeit
COREL-DRAW 7	: Grafikprogramm zum Zeichnen der verwendeten Gerätschaften
SHELXS-86	: Programm für das Lösen von Kristallstrukturen via Pattersonsynthese oder direkter Methoden [34]
SHELXL-93	: Programm für die Verfeinerung von Kristallstrukturen [35]
SOS1	: Programm für die Korrektur der $4\theta$ -Werte von Pulveraufnahmen aufgrund von $\alpha$ -Quarz [36]
SOS2	: Programm zur Berechnung von Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [36]
XDFUMIND	: Programm zur Umindizierung von Datensätzen

# III. Spezieller Teil

## 1. NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

### 1.1. Vorbemerkung

Als ein Grundproblem bei der Darstellung von Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen stellt sich immer wieder deren thermische Instabilität heraus. Das Resultat ist dann häufig die Disproportionierung. Der Grund dafür, die Matrix NaM<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>F<sub>11</sub> (mit M<sup>IV</sup> = Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>) bei der Darstellung von Verbindungen mit einem Metall M<sup>II</sup> in niedriger Oxidationsstufe zur Anwendung kommen zu lassen, ist offensichtlich darin zu suchen, daß dieser Strukturtyp vorzüglich "in der Lage" ist (etwa in dem Sinne, daß allen Ionen die optimalen Koordinationsverhältnisse entsprechend ihrer Größe zukommen), diese zu stabilisieren und somit den gewünschten Redoxprozess bei relativ geringer Temperatur ablaufen zu lassen.

So ist es mit der Darstellung von NaTiZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> erstmals gelungen, ein Fluorid mit Titan in der Oxidationsstufe +2 darzustellen. Das analoge Hafnat soll im nachfolgenden Abschnitt beschrieben werden. Als weitere Verbindung gelang es in der vorliegenden Arbeit auch NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> darzustellen. Die strukturellen Untersuchungen an dieser Verbindung sollen in diesem Abschnitt vorgestellt werden.

### 1.2. Darstellung der Verbindung

Zur Darstellung von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> wurden NaF, V, VF<sub>3</sub> und HfF<sub>4</sub> im Verhältnis 3 : 1 : 2 : 6 im Argonhandschuhkasten eingewogen und in einem Achatmörser innig miteinander verrieben. Das so präparierte Reaktionsgut wurde in einseitig verschweißte und vorher in Reinigungssäure (Gemisch aus konz. HNO<sub>3</sub>, 40%-ige HF, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gereinigte Tantalrohre gefüllt. Deren offene Enden wurden dann mittels Schraubstock im Handschuhkasten zugedrückt und diese in eine Bombenumfüllapparatur gegeben. Nach dem Ausschleusen aus dem Handschuhkasten wurden die Tantalrohre in der Lichtbogenschweißanlage gasdicht zugeschweißt, die Bombe selbst zum Schutz vor Luftoxidation unter Argon in Quarzglasampullen eingeschmolzen und bei 600, 700 und 800°C für 30 Tage getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug hierbei immer 20°C/d. Das bei einer Temperatur von 700°C erhaltene Produkt war von blaugrüner Farbe und enthielt regelmäßige

Kristalle von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>. Die bei 600°C getemperte Probe zeigte keine Umsetzung der Edukte. Die Probe bei 800°C war von der selben Qualität, wie diejenige bei 700°C.

Zur röntgenographischen Einkristalluntersuchung wurde ein Teil der Probe in eine mit HOSTINERT (Fa. HOECHST) gefüllte Petrischale gegeben, die Kristalle hierin separiert und in Markröhrchen ( $\varnothing = 0,3\text{mm}$ ) gefüllt.

### 1.3. Röntgenographische Untersuchungen

Aufgrund der Einkristalluntersuchung (Siemens AED) konnte gezeigt werden, daß NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> monoklin, Raumgruppe C2/m -  $C_{2h}^3$  (Nr. 12) kristallisiert (isotyp zu AgPdZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>). Die Auswertung des Pulvers bestätigen die Gitterkonstanten der Einkristalluntersuchung. Die Pulverdaten wurden den Winkel- und Abstandsrechnungen zugrunde gelegt.

Die Strukturverfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmes SHELXL-93 [36], als Startpositionen der Verfeinerung dienten die Schweratomlagen des isotypen AgPdZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

**Tabelle 5 :** Kristallographische Daten von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m ; C <sub>2h</sub> <sup>3</sup> (Nr. 12)
Gitterkonstanten [pm]	a = 910,5(7); b = 675,9(7) ; c = 773,6(5); β = 116,10(6)
(Guinier-deWolff-Daten [pm])	(a = 911,3(3); b = 676,1(2); c = 773,7(2); β = 116,08(2))
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
F(000)	554,0
Kristallform, -farbe	Säulen, grün
Diffraktometer	Siemens AED
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo <sub>Kα</sub> , cm <sup>-1</sup> )	261,9
Strahlung	Mo <sub>Kα</sub> ; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	5,9 < 2Θ < 90,0°
Indexbereich	-18 < h < 18 ; -13 < k < 13 ; -15 < l < 15
Anzahl der gemessenen Reflexe	7086
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe; R <sub>i</sub>	1873 ; 2,40 %
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [34]), Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL-93[35])
Parameterverfeinerung	"full matrix" geringste Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	46
Absorptionskorrektur	HABITUS
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 6,11 % R( F ) = 2,55 %
Ausgleichsfaktoren der Wichtung	a = 0,0117 b = 7,1555
Max. Und Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	8,99 / -6,88



**Tabelle 6 :** Lageparameter und Koeffizienten der "anisotropen" Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>. Die Standardabweichungen befinden sich jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Na	0	0	0	0,01102	0,00592	0,08525	0	0,00795	0
				0,00126	0,00109	0,00425		0,00186	
V	0	0	0,5	0,00922	0,00594	0,00829	0	0,00389	0
				0,00028	0,00028	0,00028		0,00023	
Hf	0,50282	0	0,23380	0,01006	0,00712	0,00771	0	0,00460	0
				0,00002	0,00002	0,00007		0,00005	
F(1)	0	0,5	0,5	0,06315	0,01338	0,02300	0	0,02812	0
				0,00460	0,00182	0,00238		0,00290	
F(2)	0,5	0,33117	0	0,03238	0,00726	0,01371	0	0,01316	0
		0,00047		0,00161	0,00087	0,00107		0,00111	
F(3)	0,25288	0	0,64868	0,00915	0,02268	0,02274	0	0,00298	0
				0,00039	0,00058	0,00100		0,00099	
F(4)	0,26589	0	0,10889	0,00960	0,03025	0,03593	0	0,00656	0
				0,00045	0,00074	0,00112		0,00127	
F(5)	0,01196	0,20947	0,30803	0,03010	0,00978	0,01591	0,00295	0,01364	-0,00046
		0,00034		0,00111	0,00070	0,00082		0,00079	

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form : 
$$e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+...+2U_{12}hka^*b^*)}$$

**Tabelle 7 :** Motive der gegenseitigen Zuordnung [26] und Koordinationszahlen C.N. von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> (Abstände in pm).

Atom	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Na	0/0	2/1	0/0	2/1	4/1	8	5,00	88,68
		223,9		218,8	273,3			
V	0/0	0/0	2/1	0/0	4/1	6	6,00	74,79
			207,4		209,0			
Hf	1/2	2/2	1/1	1/1	2/1	7	6,78	64,01
	207,1	213,0	200,1	193,9	203,8			
C.N.	2	3	2	2	3			
ECoN <sup>b)</sup>	2,00	2,89	1,98	2,00	2,56			
MEFIR <sup>b)</sup>	142,03	141,51	134,89	133,00	137,62			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus dem nach dem ECoN-Konzept [25] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit r(F<sup>-</sup>) = 133 pm als Startwerte : r(Na<sup>2+</sup>) = 84,34 pm; r(V<sup>2+</sup>) = 68,42 pm; r(Hf<sup>4+</sup>) = 63,33 pm.

**Tabelle 8 :** Interatomare (Na-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [NaF<sub>8</sub>]-Polyeder in NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

Na	F1(4)	F2(4)	F3(2)	F4(2)	F5(5)	F6(5)	F7(5)	F8(5)
F1(4)	<b>218,8</b>	437,5	313,0	313,0	341,2	358,7	358,7	341,2
F2(4)	<i>180,0</i>	<b>218,8</b>	313,0	313,0	358,7	341,2	341,2	358,7
F3(2)	<i>90,0</i>	<i>90,00</i>	<b>223,9</b>	447,8	433,9	247,8	433,9	247,8
F4(2)	<i>90,0</i>	<i>90,00</i>	<i>180,00</i>	<b>223,9</b>	247,8	433,9	247,8	433,9
F5(5)	<i>87,1</i>	<i>92,9</i>	<i>121,2</i>	<i>58,8</i>	<b>273,3</b>	546,6	467,4	283,3
F6(5)	<i>92,9</i>	<i>87,1</i>	<i>58,8</i>	<i>121,2</i>	<i>180,0</i>	<b>273,3</b>	283,3	467,4
F7(5)	<i>92,9</i>	<i>87,1</i>	<i>121,2</i>	<i>58,8</i>	<i>117,6</i>	<i>62,4</i>	<b>273,3</b>	546,6
F8(5)	<i>87,1</i>	<i>92,9</i>	<i>58,8</i>	<i>121,2</i>	<i>62,4</i>	<i>117,6</i>	<i>180,0</i>	<b>273,3</b>

**Tabelle 9 :** Interatomare (V-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [VF<sub>6</sub>]-Oktaeder in NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

V	F1(3)	F2(3)	F3(5)	F4(5)	F5(5)	F6(5)
F1(3)	<b>207,4</b>	414,9	294,7	293,2	293,2	294,7
F2(3)	<i>180,0</i>	<b>207,4</b>	294,2	294,7	294,7	294,2
F3(5)	<i>90,1</i>	89,9	<b>209,0</b>	417,9	307,2	283,3
F4(5)	89,9	<i>90,1</i>	<i>180,0</i>	<b>209,0</b>	283,3	307,2
F5(5)	89,9	<i>90,1</i>	<i>94,7</i>	85,4	<b>209,0</b>	417,9
F6(5)	<i>90,1</i>	89,9	85,4	<i>94,7</i>	<i>180,0</i>	<b>209,0</b>

**Tabelle 10 :** Interatomare (Hf-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [HfF<sub>7</sub>]-Polyeder in NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

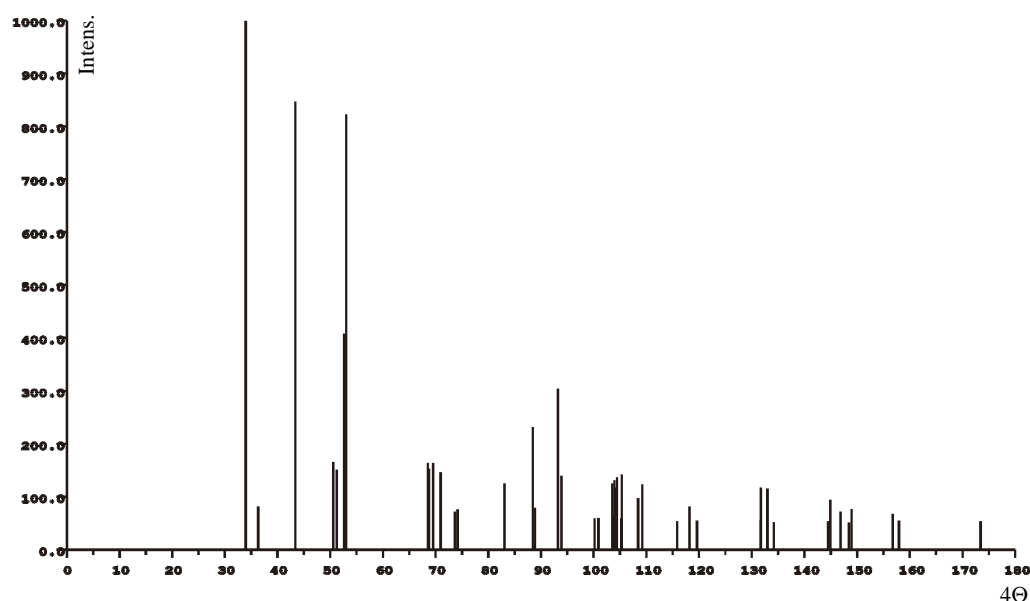
Hf	F1(4)	F2(3)	F3(5)	F4(5)	F5(1)	F6(2)	F7(2)
F1(4)	<b>193,9</b>	393,9	286,8	286,8	283,4	285,4	285,4
F2(3)	<i>177,5</i>	<b>200,1</b>	281,6	281,6	294,5	289,5	289,5
F3(5)	<i>92,2</i>	<i>88,4</i>	<b>203,8</b>	392,9	249,4	388,7	247,8
F4(5)	<i>92,2</i>	<i>88,4</i>	<i>149,1</i>	<b>203,8</b>	249,4	247,8	388,7
F5(1)	89,9	<i>92,6</i>	<i>74,7</i>	<i>74,7</i>	<b>207,1</b>	403,3	403,3
F6(2)	<i>89,0</i>	88,9	<i>137,7</i>	<i>72,9</i>	<i>147,6</i>	<b>213,0</b>	228,3
F7(2)	<i>89,0</i>	88,9	<i>72,9</i>	<i>137,7</i>	<i>147,6</i>	<i>64,8</i>	<b>213,0</b>

**Tabelle 11** : Auswertung der Pulveraufnahme von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>4<math>\theta_c</math></b>	<b>4<math>\theta_o</math></b>	<b>10<sup>3</sup>·sin<sup>2</sup><math>\theta_c</math></b>	<b>10<sup>3</sup>·sin<sup>2</sup><math>\theta_o</math></b>	<b>I<sub>c</sub></b>	<b>I<sub>o</sub></b>
1	1	0	33,99	33,93	21,83	21,75	10	10
1	1	-1	36,35	36,28	24,95	24,85	0,82	2
2	0	0	43,40	43,32	35,43	35,30	8,48	7
2	0	-2	50,56	50,24	47,89	47,82	1,66	2
0	0	2	51,23	51,23	49,15	49,13	1,51	2
0	2	0	52,68	52,60	51,91	51,76	4,09	7
1	1	-2	53,05	53,03	52,64	52,60	8,23	8
3	1	-2	68,54	68,62	86,80	86,99	1,64	3
2	2	0	68,76	68,80	87,34	87,44	1,52	3
1	1	2	69,56	69,59	89,32	89,39	1,64	3
2	2	-2	73,66	73,64	99,80	99,73	0,14	1
0	2	2	74,14	74,20	101,06	101,20	0,15	1
1	1	-3	75,59	75,60	104,90	104,91	0,27	1
1	3	0	83,05	83,10	125,65	125,82	1,25	4
4	0	0	88,45	88,47	141,70	141,75	2,31	3
1	3	-2	93,20	93,21	156,46	156,48	3,04	6
2	0	-4	93,88	93,89	158,64	158,66	1,87	3
0	2	3	95,09	95,06	162,49	162,39	0,64	1
4	2	-2	97,21	97,24	169,39	169,46	0,03	1
2	2	2	98,36	98,35	173,17	173,12	0,06	1
3	3	-2	103,55	103,51	190,62	190,48	1,24	3
5	1	-2	103,90	103,91	191,82	191,84	1,31	3
1	3	2	104,28	104,31	193,14	193,24	1,18	3
0	0	4	105,28	105,28	196,59	196,59	0,97	2
5	1	-3	108,36	108,37	207,40	207,42	0,13	1
2	2	-4	109,25	109,27	210,55	210,59	1,24	2
5	1	0	115,82	115,81	234,39	234,33	0,54	1
2	4	0	118,16	118,14	243,07	242,99	0,83	2
5	1	-4	119,35	119,33	247,55	247,49	0,32	1

**Tabelle 12 :** Aufnahmebedingungen der Pulverdaten von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Kamera	Guinier-de Wolff, Firma ENRAF-NONIUS, Delft (Niederlande)		
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> -Strahlung, $\lambda = 154,051$ pm, Graphitmonochromator		
Probenform	Pulver in einer Glaskapillare ( $\varnothing = 0,3$ mm)		
Äußerer Standard	Tiefquarz ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491 pm, c = 540,43 pm)		
Korrektur der Intensitäten	Korrektur der Intensitäten mit Hilfe des Programmes SOS-1		
Temperatur	Raumtemperatur		
Verbindung	NaVHf <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	Kristallsystem	monoklin
Strukturtyp	AgPdZr <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	Raumgruppe	C2/m
Gitterkonstanten	a = 911,3 pm; b = 676,1 pm; c = 773,7; $\beta = 116,08$ pm	Zahl d. Formeleinheiten	2
Intensitäten	abgeschätzt	Röntgendichte	2,04 g/cm <sup>3</sup>
Molvolumen	313,6 cm <sup>3</sup> /mol	Molekulargewicht	639,9 g/mol

**Abb. 14 :** Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>**Abb. 15 :** Simulation einer Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

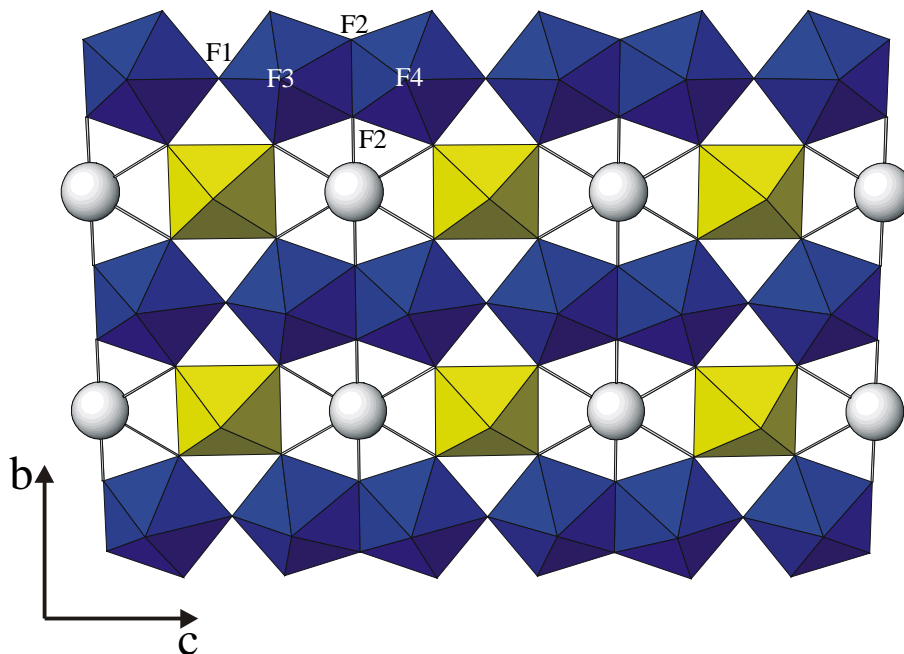
## 1.4. Strukturbeschreibung

### 1.4.1. Primärstruktur

Das V<sup>2+</sup>-Kation ist im NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> oktaedrisch von 6 Fluoridionen koordiniert. Die Abstands- und Winkelverhältnisse sind in Tabelle 8, 9 und 10 aufgeführt. Die Koordination des HfF<sub>7</sub>-Polyeder erfolgt verzerrt pentagonalbipyramidal. Des weiteren wird Natrium von 8 Fluoridionen in Form einer stark verzerrten hexagonalen Bipyramide koordiniert, allerdings sind vier F<sup>-</sup> vergleichsweise entfernt, wodurch der ECoN- Wert des Natriums von 5,00 zu erklären ist.

### 1.4.2. Sekundärstruktur

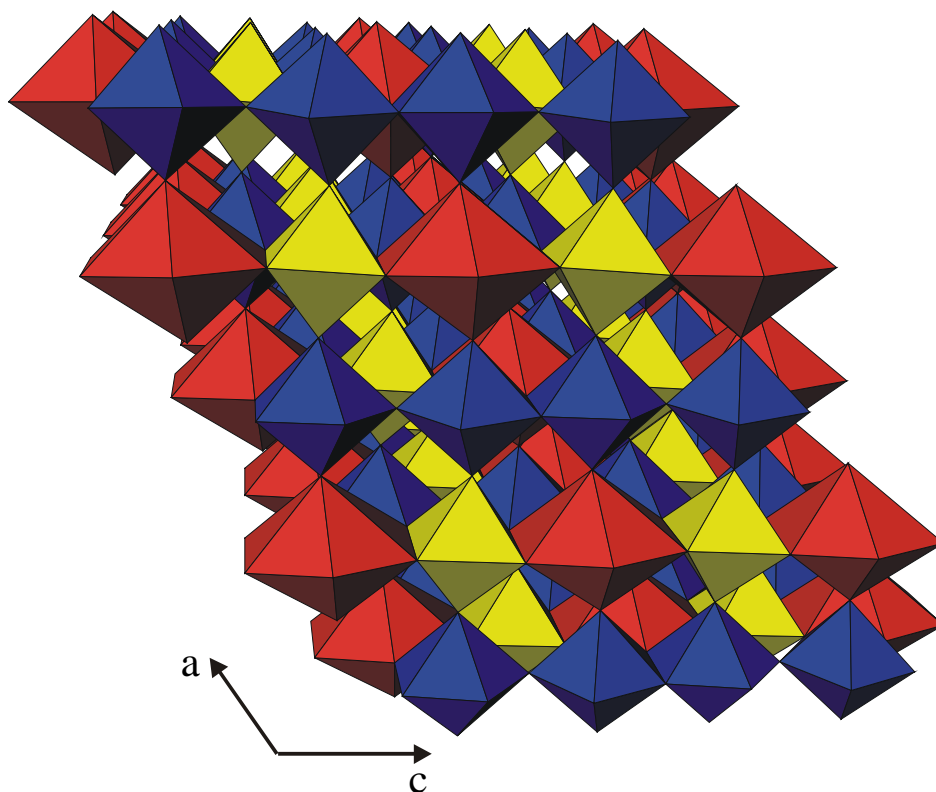
Die Verknüpfung der HfF<sub>7</sub>-Polyeder erfolgt zunächst über gemeinsame Kanten (mittels je zwei F(2)) zu Polyederdoppel Hf<sub>2</sub>F<sub>12</sub>, welche dann über gemeinsame Ecken (mittels je einem F(1)) kettenartig entlang [010] verknüpft werden. Die VF<sub>6</sub>-Oktaeder hingegen sind voneinander isoliert, sie sind mit HfF<sub>7</sub>-Bipyramiden ausschließlich über gemeinsame Ecken zu Ebenen mit hexagonalen Lücken, in denen die Na<sup>+</sup> angeordnet sind, verknüpft (siehe Abb. 16, VF<sub>6</sub>-Oktaeder gelb, HfF<sub>7</sub>-pentagonale Bipyramiden blau, Na<sup>+</sup>-Ionen weiß).



**Abb. 16 :** Darstellung einer Polyederschicht im NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> zur Verdeutlichung der Polyederverknüpfungen.

## 1.4.3. Tertiärstruktur

Die vollständige Struktur von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> ergibt sich durch eine Stapelung der in Abb. 16 dargestellten Schicht entlang [100], die Verknüpfung erfolgt dabei ausschließlich über transständige F<sup>-</sup> der jeweiligen Polyeder. Durch Versetzungen aufeinanderfolgender Schichten entsteht hierbei die Stapelfolge ABCDA... .



**Abb. 17 :** Darstellung der Gesamtstruktur des NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>. Hierbei ist die Stapelfolge ABCDA... entlang [100] gut erkennbar (HfF<sub>7</sub>-Polyeder : blau NaF<sub>8</sub>-Polyeder : rot).

### 1.5. Maple

Die Abweichung des MAPLE-Wertes der quaternären Phase von denjenigen der binären Komponenten liegt mit 0,54% im Rahmen dessen, was für eine gut bestimmte Struktur zu erwarten ist.

**Tabelle 13 :** MAPLE-Daten von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Atom	n	MAPLE (binär) [kcal/mol]	MAPLE (quaternär) [kcal/mol]	n x Δ(bin. – ter.) [kcal/mol]	
Na	1	125,5	157,3	-31,8	
V	1	486,3	517,3	-31,0	
Hf	2	1758,2	1665,8	184,8	
F(1)	1	125,5	176,9	-51,4	
F(2)	2	139,5	167,8	-56,6	
F(3)	2	141,3	150,3	-18,0	
F(4)	2	141,3	140,0	2,6	
F(5)	4	146,7	142,2	18	
Σ		5636,9	5667,9	-31,0	0,54 %

### 1.6. Schlußbemerkung

Mit der Darstellung von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> konnte eine weitere Verbindung des Formeltyps M<sup>I</sup>M<sup>II</sup>Zr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> bzw. M<sup>I</sup>M<sup>II</sup>Hf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> dargestellt werden. Diese Verbindung steht praktisch in völliger Übereinstimmung mit der schon bekannten analogen Zirkoniumphase.



## 2. $\text{TiM}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr, Hf}$ ) und $\text{NaTiHf}_2\text{F}_{11}$

### 2.1. Vorbemerkung

$\text{NaTiZr}_2\text{F}_{11}$ , das erste Fluorid mit  $\text{Ti}^{2+}$  [9] war Anlaß, Versuche zur Darstellung von  $\text{NaTiHf}_2\text{F}_{11}$  durchzuführen. Diese Verbindung konnte auch in Pulverform dargestellt werden. Einkristalle, die aus dieser Probe isoliert werden konnten, zeigten jedoch eine von der Pulveruntersuchung zwar geringfügige aber dennoch nachweisbare, abweichende Elementarzelle. Hierbei zeigte sich, daß diese Proben auch rotbraune, kubische Kristalle enthielten. Diese konnten als ungeordnete Hochtemperaturphase von  $\text{TiHfF}_6$  identifiziert werden. Da ternäre Phasen der Form  $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6$  und  $\text{M}^{\text{II}}\text{HfF}_6$  für fast alle Übergangsmetalle wohlbekannt sind, lag es nahe, die entsprechende Zirkoniumverbindung zu synthetisieren, was auch in Form von rubinroten bis gelben, kubischen  $\text{TiZrF}_6$  Kristallen gelang. Die gezielte Synthese von  $\text{TiHfF}_6$  auch in der geordneten  $\text{ReO}_3$ -Überstruktur gelang ebenfalls.

### 2.2. Darstellung der Verbindungen

#### 2.2.1. Darstellung $\text{TiZrF}_6$

Zur Synthese von Titan in der Oxidationsstufe +II hat sich die Komproportionierung von  $\text{TiF}_4$  und Ti als geeignet herausgestellt : Ein Gemenge aus Ti-Pulver,  $\text{TiF}_4$  und  $\text{ZrF}_4$  wurde im Verhältnis 1 : 1 : 2 im Handschuhkasten eingewogen, in einem Achatmörser innig verrieben und jeweils 0,5 g in drei einseitig zugeschweißte Ti-Rohre gefüllt. Nach Verschweißen der Rohre in der Lichtbogenschweißanlage und Einschmelzen in Quarzglasampullen, wurden die Proben anschließend in Rohröfen bei Temperaturen von 600, 700 und 800°C 30 Tage getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug hier jeweils 2°/h. Die bei 700°C erhaltenen Kristalle waren je nach Dicke gelbbraun bis rubinrot. Schon die Guinieraufnahme belegt hier das Auftreten der reinen  $\text{TiZrF}_6$ -Phase.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden Einkristalle unter einer wasserfreien Sperrflüssigkeit (HOSTINERT, Fa. HOECHST) mit Hilfe eines Mikroskops isoliert und einzeln in Markröhrchen ( $\varnothing = 0,3 \text{ mm}$ ) abgefüllt.

### 2.2.2. Darstellung von TiHfF<sub>6</sub>

Die zunächst erhaltene, ungeordnete TiHfF<sub>6</sub>-Phase in einkristalliner Form war ein Nebenprodukt bei der NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>-Darstellung (siehe Abschnitt 2.2.3).

Die gezielte Darstellung von TiHfF<sub>6</sub> erfolgte völlig analog zu TiZrF<sub>6</sub>. Das Reaktionsgemenge bestand hierbei jedoch aus einer Mischung von Ti-Pulver, TiF<sub>4</sub> und HfF<sub>4</sub> im Verhältnis 1 : 1 : 2. Die so präparierten in Quarzglasampullen eingeschmolzenen Titanrohre wurden ebenfalls jeweils bei 600, 700 und 800°C drei Wochen lang getempert mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 2°/h. Das bei 700°C erhaltene graugelbe (unter dem Mikroskop erscheint die Probe völlig homogen dunkelgelb bis braun) Pulver konnte eindeutig über die Pulveraufnahme als geordnete TiHfF<sub>6</sub>-Phase identifiziert werden. Diese Probe enthielt keine Einkristalle.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden gelbe Einkristalle von TiHfF<sub>6</sub> aus der NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>-Probe unter einer wasserfreien Sperrflüssigkeit (HOSTINERT, Fa. HOECHST) mit Hilfe eines Mikroskops isoliert und einzeln in Markröhrchen (Ø = 0,3 mm) abgefüllt.

### 2.2.3. Darstellung von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Zur Synthese von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> wurden NaF, TiF<sub>4</sub>, Ti und HfF<sub>4</sub> im Verhältnis 2 : 1 : 1 : 4 im Argonhandschuhkasten eingewogen und in einem Achatmörser innig miteinander verrieben. Das so präparierte Reaktionsgut wurde in einseitig verschweißte und vorher gereinigte Tantalrohre gefüllt. Deren offenes Ende wurden dann mittels Schraubstock im Handschuhkasten zugedrückt und diese in eine Bombenumfüllapparatur gegeben. Nach dem Ausschleusen aus dem Handschuhkasten wurden die Tantalrohre in der Lichtbogenschweißanlage gasdicht zugeschweißt, die Reaktionsrohre selbst zum Schutz vor Luftoxidation unter Argon in Quarzglasampullen eingeschmolzen und bei 600, 700 und 800°C für 30 Tage getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug hierbei immer 20°C/d. Das bei einer Temperatur von 700°C erhaltene Produkt war inhomogen und enthielt gelbbraune regelmäßige Kristalle von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>. Die bei 600°C getemperte Probe zeigte keine Umsetzung und Probe bei 800°C enthielt ebenfalls NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden gelbe Einkristalle von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> unter einer wasserfreien Sperrflüssigkeit (HOSTINERT, Fa. HOECHST) mit Hilfe eines Mikroskops isoliert und einzeln in Markröhrchen (Ø = 0,3 mm) abgefüllt.

## 2.3. Röntgenographische Untersuchungen

### 2.3.1. TiZrF<sub>6</sub>

Zur Durchführung einer Einkristalluntersuchung wurde ein morphologisch geeigneter Einkristall mit Hilfe von Bürger-Präzessionsaufnahmen auf seine Qualität hin überprüft. Es wurden Schichtaufnahmen der Schichten (hk0) und (hk1) angefertigt. Hierbei konnte die auch später bei der Einkristallmessung gefundenen Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ , Nr.225, Punktgruppe  $O_h^5$  und die zugehörigen Gitterkonstanten bestätigt werden.

Das gleiche Ergebnis lieferte die röntgenographische Auswertung des Pulvers mittels Guinier-de Wolff-Aufnahmen. Die durchgeführten Abstands- und MAPLE-Berechnungen wurden mit den ermittelten Gitterparametern der Pulvermessung durchgeführt.

Als Startpunktlagen für die Differenzfouriersynthese wurden die Lageparameter des isotypen VZrF<sub>6</sub> zugrunde gelegt. Die Verfeinerung der Einkristallstrukturen erfolgte mit dem Strukturlösungsprogramm SHELXL-93 [36].

### 2.3.2. TiHfF<sub>6</sub>

Im Falle der Einkristalluntersuchung von TiHfF<sub>6</sub> in der ungeordneten Hochtemperaturmodifikation konnte anhand der Schichtaufnahmen hk0 und hk1 eine flächenzentrierte Elementarzelle eindeutig ausgeschlossen werden, da die hierfür notwendigen Auslöschungsbedingungen  $h + k = 2n$ ,  $h + l = 2n$  und  $k + l = 2n$  nicht erfüllt waren. Diese Symmetrierniedrigung hat dann die Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  Nr. 221, Punktgruppe  $O_h^1$  zur Folge.

Die Gitterparameter der geordneten TiHfF<sub>6</sub>-Phase wurden ausschließlich mit Hilfe der Pulverdaten ermittelt und lassen sich eindeutig der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  zuordnen.

### 2.3.3. NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

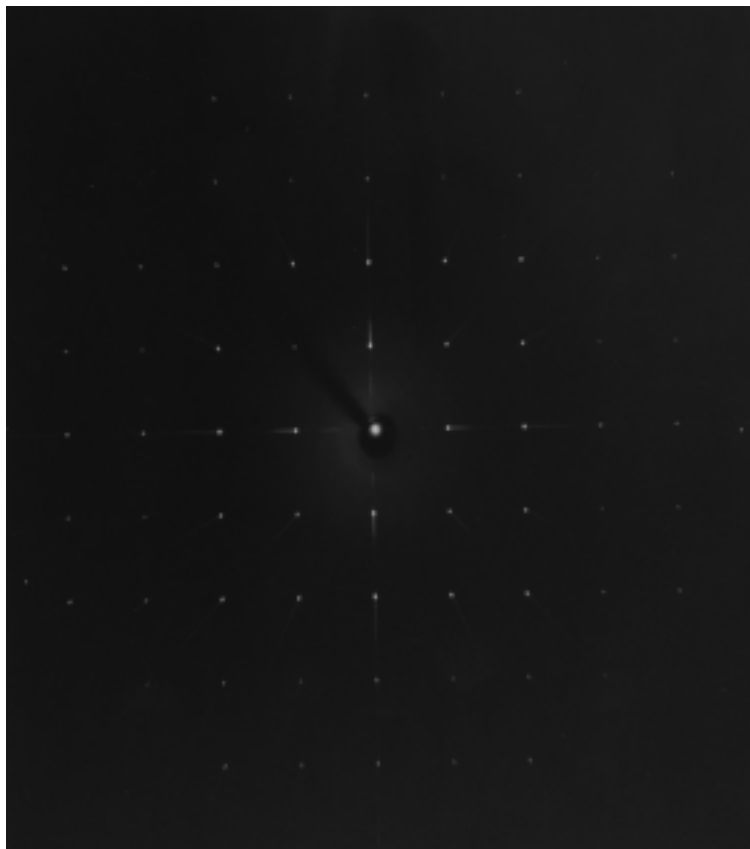
Hierzu wurde ein geeigneter Einkristall aus der Probe separiert und mit Hilfe von Bürger-Präzessionsaufnahmen auf seine Qualität hin überprüft. Dieser Kristall wurde dann einer Einkristallmessung zur Ermittlung eines Datensatzes zugeführt.

Die Auswertung der Reflexe des Datensatzes lieferte mit der Auslöschungsbedingung  $h + k = 2n$  und damit unter Rücksicht auf die gefundenen Gitterkonstanten eine monoklin C-zentrierte Elementarzelle. Die systematische Analyse der in dem Datensatz vorkommenden Auslöschungsbedingungen führt dann zur Raumgruppe C2/m, Nr.12, Punktgruppensymmetrie  $C_{2h}^3$ . Die Abmessungen der Elementarzelle der Einkristalle, abgeleitet aus Einkristalldaten wichen

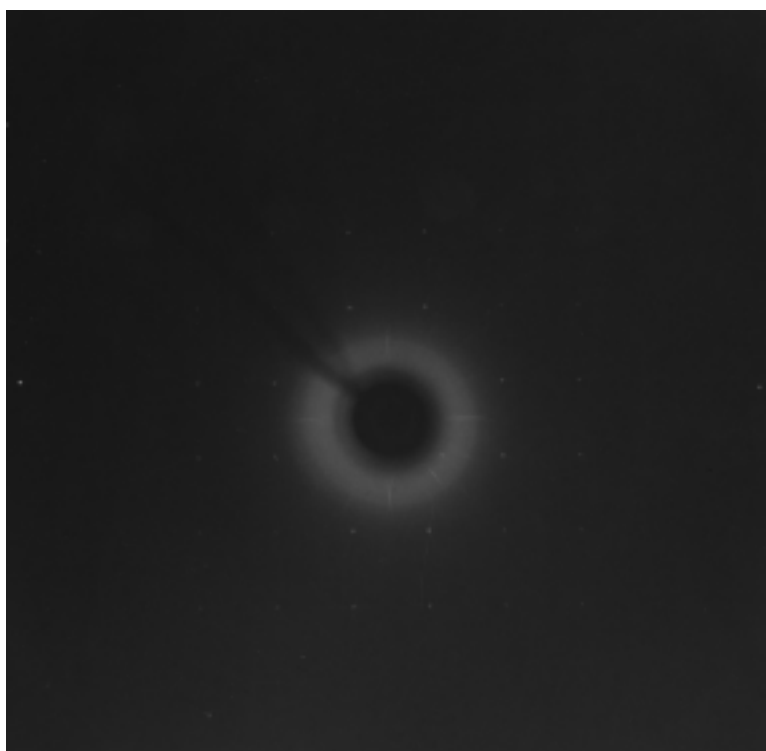
hierbei z. T. merklich von den Pulverdaten ab. Dies äußert sich zum einen in einer Vergrößerung des Mongolinnen Winkels um ca. 2° und zum zweiten einer Verkürzung der x-Achse um ca. 0,2 Å. Die Lösung der Struktur mittels Differenzfouriersynthese kann hierbei nicht einfach durch eine vollständige Übernahme der Lageparameter der schon bekannten "isotypen" Verbindungen der Form NaM<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>F<sub>11</sub> in der Raumgruppe C2/m erfolgen.

Dies macht sich insbesondere für F(1) auf der Lage 2*d* bemerkbar: Aufgrund der sehr großen Auslenkungsparameter (siehe Tabelle 19) wurde daher bei den Strukturrechnungen die überzählige Position 4*d* mit statistischer Besetzung angenommen (siehe Tabelle 18), über den eigentlichen Grund dieses ungewöhnlichen Verhaltens (vgl. unten) können jedoch nur vage Vermutungen angestellt werden. Rechnungen in den azentrischen Raumgruppen C2 bzw. Cm wodurch F(1) (spezielle Lage in C2/m : 0 ½ ½) entweder auf 0 y ½ (C2) oder x 0 z (Cm) zusätzliche Freiheitsgrade erlangt, führen zu keiner Verbesserung des Ergebnisses.

Die Verfeinerung der Einkristallstrukturen erfolgte mit dem Strukturlösungsprogramm SHELXL-93 [36].



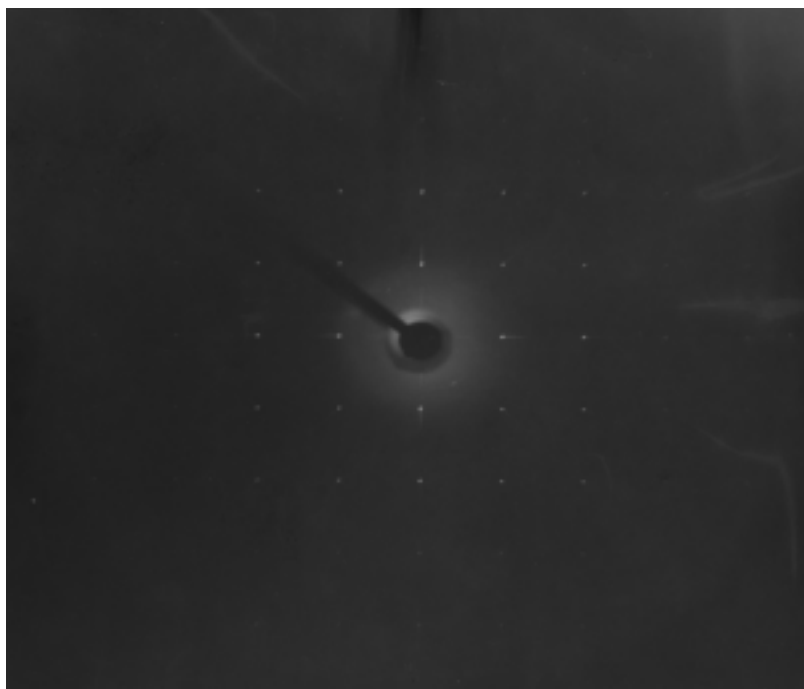
**Abb. 18 :**  $\text{TiZrF}_6$  Präzessionsaufnahme (hk0)-Ebene



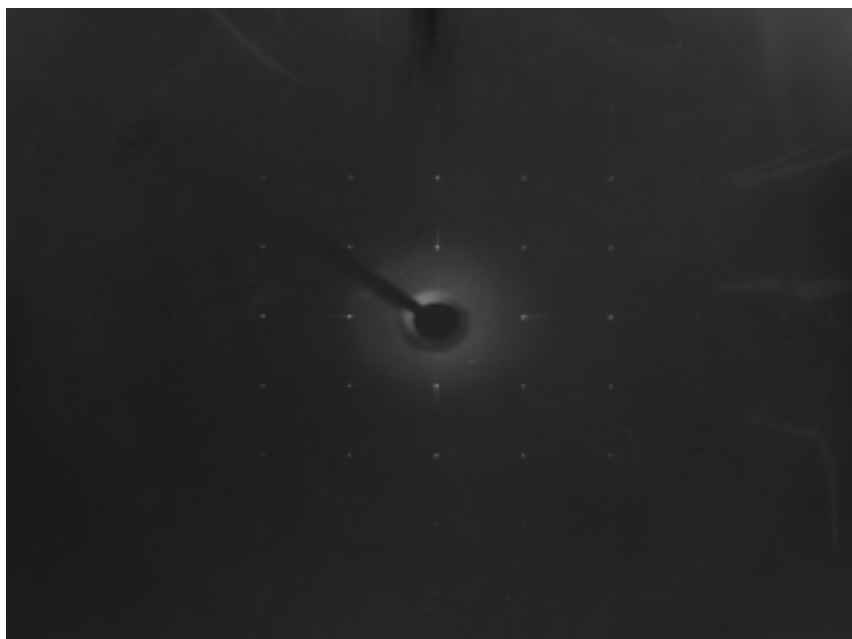
**Abb. 19 :**  $\text{TiZrF}_6$  Präzessionsaufnahme (hk1)-Ebene

**Tabelle 14 :** Kristallographische Daten von TiZrF<sub>6</sub>

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ ; $O_h^5$ (Nr. 225)
Gitterkonstanten AED-Daten [pm]	a = 821,0(2)
(Gunier-deWolff-Daten [pm])	(a = 821,5(1))
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
F(000)	464
Kristallform, -farbe	regelmäßig, rotbraun
Diffraktometer	Siemens AED2
Linearer Absorptionkoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ , cm <sup>-1</sup> )	33,5
Strahlung	MoK $\alpha$ ; $\lambda$ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	4,3° < 2 $\Theta$ < 45,1°
Indexbereich	-16 < h < 16; -16 < k < 16; -16 < l < 16
Anzahl der gemessenen Reflexe	4610
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe; R <sub>i</sub>	154; 3,75 %
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [34]), Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL-93[35])
Parameterverfeinerung	"full matrix" geringste Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	7
Absorptionskorrektur	empirisch
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 4,24 % R( F ) = 1,57 %
Ausgleichsfaktoren der Wichtung	a = 0,0195 b = 0,6044
Max. und Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	0,62 / -0,55



**Abb. 20 :**  $\text{TiHfF}_6$  Präzessionsaufnahme (hk0)-Ebene



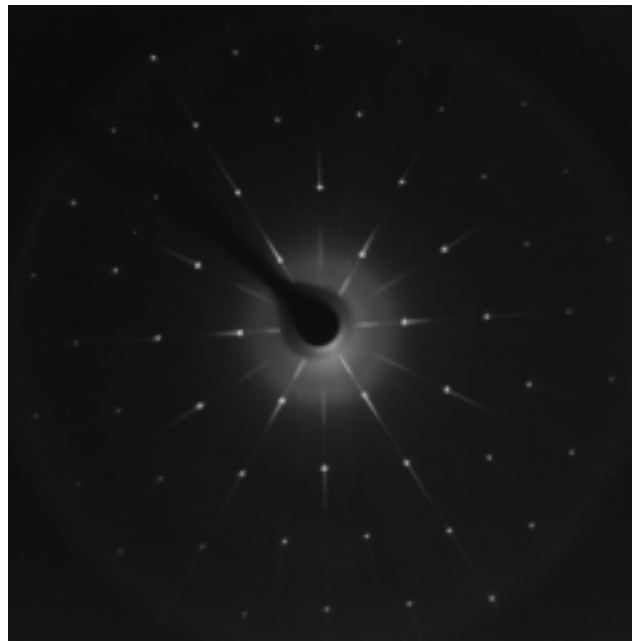
**Abb. 21 :**  $\text{TiHfF}_6$  Präzessionsaufnahme (hk1)-Ebene

**Tabelle 15 :** Kristallographische Daten von TiHfF<sub>6</sub> in der ungeordneten Hochtemperaturmodifikation.

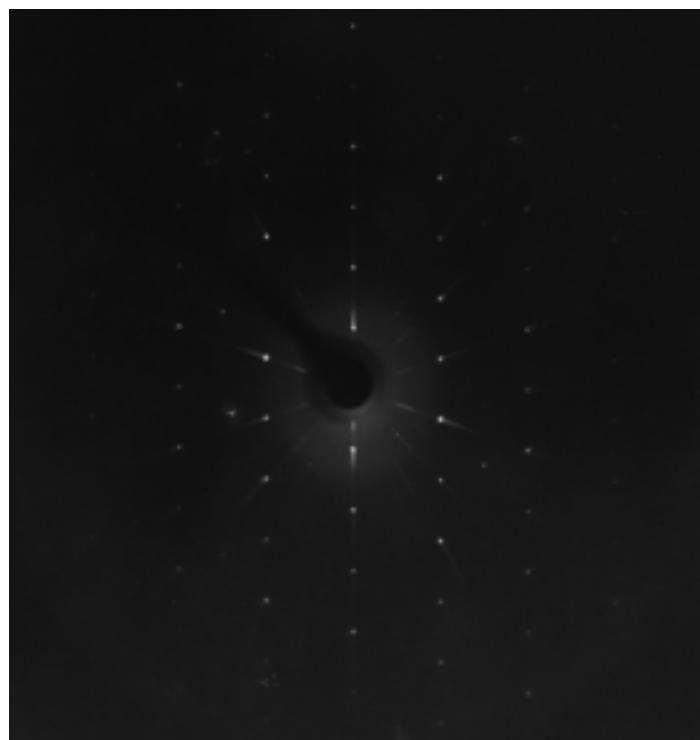
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$ ; $O_h^1$ (Nr.221) ; (Fm3m $O_h^5$ (Nr.225) ) <sup>*</sup>
Gitterkonstanten AED-Daten [pm]	a = 392,3(2)
(Guinier-de Wolff-Daten [pm])	(a = 818,3(1) <sup>*</sup> )
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
F(000)	242
Kristallform, -farbe	regelmäßig, rotbraun
Diffraktometer	Siemens AED 2
Linearer Absorptionkoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ , cm <sup>-1</sup> )	921,4
Strahlung	MoK $\alpha$ ; $\lambda$ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	9,0 – 89,9
Indexbereich	-7 < h < 7, -7 < k < 7, -7 < l < 7
Anzahl der gemessenen Reflexe	1934
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe; R <sub>i</sub>	74, 5,71%
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [34]), Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL-93[35])
Parameterverfeinerung	"full matrix" geringste Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	6
Absorptionskorrektur	empirisch
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 8,98 % R( F ) = 5,16 %
Ausgleichsfaktoren der Wichtung	a = 0,0595 b = 0,0000
Max. und Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,31 / -0,55

<sup>\*</sup>) Guinier-de Wolff-Daten der geordneten TiHfF<sub>6</sub>-Phase





**Abb. 22 :**  $\text{NaTiHf}_2\text{F}_{11}$  Präzessionsaufnahme (h0l)-Ebene



**Abb. 23 :**  $\text{NaTiHf}_2\text{F}_{11}$  Präzessionsaufnahme (hk0)-Ebene

**Tabelle 16 :** Kristallographische Daten von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m ; $C_{2h}^3$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten [pm]	a = 917,7(5); b = 685,7(5); c = 752,4(5); $\beta = 118,28(1)^\circ$
(Günier-de Wolff-Daten [pm])	(a = 917,8(2); b = 683,2(2); c = 779,4(3); $\beta = 116,13(6)^\circ$ )
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
F(000)	552,0
Kristallform, -farbe	gelb
Diffraktometer	Siemens AED
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ , cm <sup>-1</sup> )	259,7
Strahlung	MoK $\alpha$ ; $\lambda = 71,073$ pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	$5,9 < 2\Theta < 90,0^\circ$
Indexbereich	$-14 < h < 14$ ; $-11 < k < 11$ ; $-12 < l < 12$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3648
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe; R <sub>i</sub>	977 ; 6,64 %
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [34]), Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL-93[35])
Parameterverfeinerung	"full matrix" geringste Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	45
Absorptionskorrektur	empirisch
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 11,35 % R( F ) = 4,35 %
Ausgleichsfaktoren der Wichtung	a = 0,0387 b = 18,1183
Max. und Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	7,33 / -3,48

**Tabelle 17 :** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von TiZrF<sub>6</sub>. Die Standardabweichungen befinden sich jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Zr	0	0	0	0,00915	0,00915	0,00915	0	0	0
				0,00010	0,00010	0,00010			
Ti	0,5	0	0	0,00861	0,00861	0,00861	0	0	0
				0,00011	0,00011	0,00011			
F	,24318	0	0	0,00983	0,03095	0,03095	0	0	0
				,00013	0,00046	0,00058			

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form :  $e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+...+2U_{12}hka^*b^*)}$

**Tabelle 18 :** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von TiHfF<sub>6</sub> in der Hochtemperaturmodifikation. Die Standardabweichungen befinden sich jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Hf	0	0	0	0,11754	0,11754	0,11754	0	0	0
				0,00410	0,00410	0,00410			
Ti	0	0	0	0,03224	0,03224	0,03224	0	0	0
				0,00048	0,00048	0,00048			
F	0,5	0	0	0,04979	0,09541	0,09541	0	0	0
				0,00194	0,00331	0,00331			

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form :  $e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+...+2U_{12}hka^*b^*)}$

**Tabelle 19 :** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>. Die Standardabweichungen befinden sich jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	k	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Na	0	0	0	0,25	0,04428 0,00615	0,01262 0,00367	0,08367 0,00780	0	0,02879 0,00579	0
Ti	0	0	0.5	0,25	0,01329 0,00105	0,01444 0,00106	0,01740 0,00098	0	0,00895 0,00084	0
Hf	0,49778 0,00007	0	0,23870 0,00009	0,5	0,01742 0,00021	0,01156 0,00019	0,03998 0,00029	0	0,01890 0,00019	0
F(1)*	0,36012 0,00186	0	0,41893 0,00192	0,25	0,02276 0,00647	0,02055 0,00624	0,01785 0,00526	0	0,01249 0,00481	0
F(2)	0	0,33355 0,00112	0	0,5	0,05383 0,00570	0,01040 0,00286	0,05187 0,00466	0	0,04412 0,00457	0
F(3)	0,24857 0,00113	0	0,65297 0,00126	0,5	0,02258 0,00371	0,04030 0,00491	0,02785 0,00352	0	0,00868 0,00289	0
F(4)	0,26326 0,00136	0	0,07081 0,00179	0,5	0,02976 0,00506	0,03851 0,00607	0,05933 0,00633	0	-0,00702 0,00486	0
F(5)	0,00916 0,00076	0,20860 0,00076	0,31347 0,00086	1	0,03095 0,00277	0,01246 0,00201	0,03353 0,00237	0,00002 0,00182	0,01684 0,00214	- 0,00169 0,00210

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form :  $e^{-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2U_{12} hka^*b^*)}$

k : Besetzungsfaktor

\*) Die Besetzung dieser Lage erfolgt statistisch zur Hälfte mit Fluoridionen.

**Tabelle 20 :** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> (Berechnung gemäß der Besetzung der Lagen im NaPdZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>). Die Standardabweichungen befinden sich jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	k	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Na	0	0	0	0,25	0,04839 0,00652	0,01391 0,00367	0,08287 0,00781	0	0,03146 0,00594	0
Ti	0	0	0.5	0,25	0,01313 0,00104	0,01448 0,00105	0,01756 0,00099	0	0,00879 0,00083	0
Hf	0,49785 0,00007	0	0,23876 0,00009	0,5	0,01756 0,00021	0,01162 0,00019	0,04007 0,00029	0	0,01902 0,00019	0
F(1)	0	0,5	0,5	0,25	<b>1,56827</b> <b>0,13127</b>	0,03094 0,00648	0,37399 0,03319	0	0,74024 0,06369	0
F(2)	0	0,33313 0,00110	0	0,5	0,05001 0,00537	0,01074 0,00283	0,05184 0,00462	0	0,04291 0,00442	0
F(3)	0,24890 0,00112	0	0,65280 0,00125	0,5	0,02296 0,00372	0,04106 0,00491	0,02773 0,00352	0	0,00881 0,00290	0
F(4)	0,26234 0,00135	0	0,07146 0,00180	0,5	0,02721 0,00488	0,04371 0,00645	0,05975 0,00638	0	-0,00678 0,00472	0
F(5)	0,00955 0,00076	0,20862 0,00075	0,31387 0,00084	1	0,03088 0,00272	0,01298 0,00200	0,03246 0,00235	-0,0004 0,00180	0,01685 0,00213	-0,00111 0,00208

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form :  $e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+...+2U_{12}hka^*b^*)}$

**Tabelle 21** : Motive der gegenseitigen Zuordnung [26] und Koordinationszahlen C.N. von TiZrF<sub>6</sub>

Atom	F(1)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Zr	6/1 199,8	6	6,0	66,77
Ti	6/1 211,0	6	6,0	77,97
C.N.	2			
ECoN <sup>b)</sup>	2.0			
MEFIR <sup>b)</sup>	133,0			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$  als Startwerte :  $r(\text{Ti}^{2+}) = 77,97 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Zr}^{4+}) = 66,77 \text{ pm}$ .

**Tabelle 22** : Motive der gegenseitigen Zuordnung [26] und Koordinationszahlen C.N. von TiHfF<sub>6</sub>

Atom	F(1)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Hf	6/1 196,2	6	6,0	63,15
Ti	6/1 196,2	6	6,0	63,15
C.N.	2			
ECoN <sup>b)</sup>	2.0			
MEFIR <sup>b)</sup>	133,0			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$  als Startwerte :  $r(\text{Ti}^{2+}/\text{Hf}^{4+}) = 63,15 \text{ pm}$ .

**Tabelle 23 :** Motive der gegenseitigen Zuordnung [26] und Koordinationszahlen C.N. von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> (Abstände in pm) .

Atom	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Na	0 / 0	2 / 1 227,6	0 / 0	2 / 1 221,8	4 / 1 279,7	8	4,8373	91,62
Ti	0 / 0	0 / 0	2 / 1 205,4	0 / 0	4 / 1 206,6	6	5,9985	72,63
Hf	1 / 2 202,8	2 / 2 219,0	1 / 1 209,4	1 / 1 196,9	2 / 1 206,3	7	6,6989	67,12
C.N.	2	3	2	2	3			
ECoN <sup>b)</sup>	2,0000	2,8535	1,9366	2,0000	2,2057			
MEFIR <sup>b)</sup>	137,0	142,8	136,42	133,00	137,70			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}) = 133 \text{ pm}$  als Startwerte :  $r(\text{Na}^+) = 88,20 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Ti}^{2+}) = 67,86 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Zr}^{4+}) = 57,96 \text{ pm}$ .

**Tabelle 24 :** Interatomare (Ti-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [TiF<sub>6</sub>]-Oktaeder in TiZrF<sub>6</sub>.

Ti	F1(1)	F2(1)	F3(1)	F4(1)	F5(1)	F6(1)
F1(1)	<b>211,0</b>	421,9	298,4	298,4	298,4	298,4
F2(1)	<i>180,0</i>	<b>211,0</b>	298,4	298,4	298,4	298,4
F3(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<b>211,0</b>	421,9	298,4	298,4
F4(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>180,0</i>	<b>211,0</b>	298,4	298,4
F5(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<b>211,0</b>	421,9
F6(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>180,0</i>	<b>211,0</b>

**Tabelle 25 :** Interatomare (Zr-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [ZrF<sub>6</sub>]-Oktaeder in TiZrF<sub>6</sub>.

Zr	F1(1)	F2(1)	F3(1)	F4(1)	F5(1)	F6(1)
F1(1)	<b>199,8</b>	399,5	282,5	282,5	282,5	282,5
F2(1)	<i>180,0</i>	<b>199,8</b>	282,5	282,5	282,5	282,5
F3(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<b>199,8</b>	399,5	282,5	282,5
F4(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>180,0</i>	<b>199,8</b>	282,36	282,5
F5(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<b>199,8</b>	399,5
F6(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>180,0</i>	<b>199,8</b>

**Tabelle 26 :** Gemittelte interatomare (Ti/Hf-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [Ti/HfF<sub>6</sub>]-Oktaeder in TiHfF<sub>6</sub>.

Ti/Hf	F1(1)	F2(1)	F3(1)	F4(1)	F5(1)	F6(1)
F1(1)	<b>196,2</b>	392,31	277,40	277,40	277,40	277,40
F2(1)	<i>180,0</i>	<b>196,2</b>	277,40	277,40	277,40	277,40
F3(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<b>196,2</b>	392,31	282,36	277,40
F4(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>180,0</i>	<b>196,2</b>	277,40	277,40
F5(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<b>196,2</b>	392,31
F6(1)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>180,0</i>	<b>196,2</b>



**Tabelle 27 :** Interatomare (Na-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [NaF<sub>8</sub>]-Polyeder in NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

Na	F1(4)	F2(4)	F3(2)	F4(2)	F5(5)	F6(5)	F7(5)	F8(5)
F1(4)	<b>221,8</b>	443,5	317,8	317,8	325,8	385,5	385,5	325,8
F2(4)	<i>180,0</i>	<b>221,8</b>	317,8	317,8	385,5	325,8	325,8	385,5
F3(2)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<b>227,6</b>	455,2	255,2	441,5	255,2	441,5
F4(2)	<i>90,0</i>	<i>90,0</i>	<i>180,0</i>	<b>227,6</b>	441,5	255,2	441,5	255,2
F5(5)	<i>80,2</i>	<i>99,9</i>	<i>59,3</i>	<i>120,7</i>	<b>279,7</b>	559,4	481,2	285,2
F6(5)	<i>99,9</i>	<i>80,2</i>	<i>120,7</i>	<i>59,3</i>	<i>180,0</i>	<b>279,7</b>	285,2	481,2
F7(5)	<i>99,9</i>	<i>80,2</i>	<i>59,3</i>	<i>120,7</i>	<i>118,7</i>	<i>61,3</i>	<b>279,7</b>	559,4
F8(5)	<i>80,2</i>	<i>99,9</i>	<i>120,7</i>	<i>59,3</i>	<i>61,3</i>	<i>118,7</i>	<i>180,0</i>	<b>279,7</b>

**Tabelle 28 :** Interatomare (Ti-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [TiF<sub>6</sub>]-Oktaeder in NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

Ti	F1(3)	F2(3)	F3(5)	F4(5)	F5(5)	F6(5)
F1(3)	<b>205,4</b>	410,7	287,5	287,5	295,0	295,0
F2(3)	<i>180,0</i>	<b>205,4</b>	295,0	295,0	287,5	287,5
F3(5)	88,5	<i>91,5</i>	<b>206,6</b>	285,2	413,1	298,8
F4(5)	88,5	<i>91,5</i>	<i>87,3</i>	<b>206,6</b>	298,8	413,1
F5(5)	<i>91,5</i>	88,5	<i>180,0</i>	<i>92,7</i>	<b>206,6</b>	285,2
F6(5)	<i>91,5</i>	88,5	<i>92,7</i>	<i>180,0</i>	<i>87,3</i>	<b>206,6</b>

**Tabelle 29 :** Interatomare (Hf-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [HfF<sub>7</sub>]-Polyeder in NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

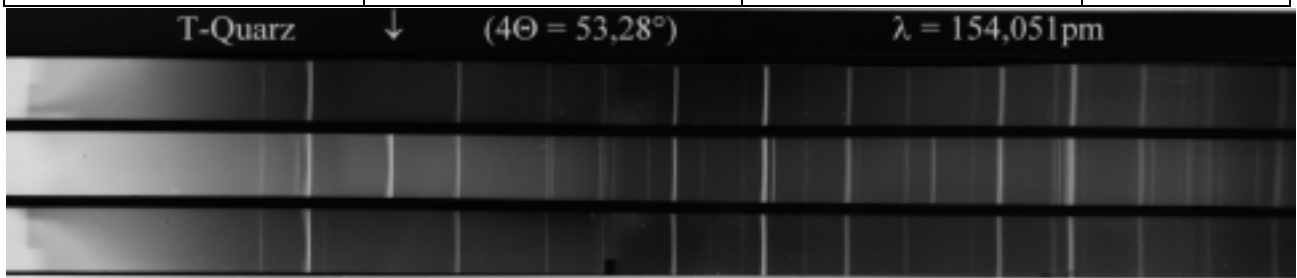
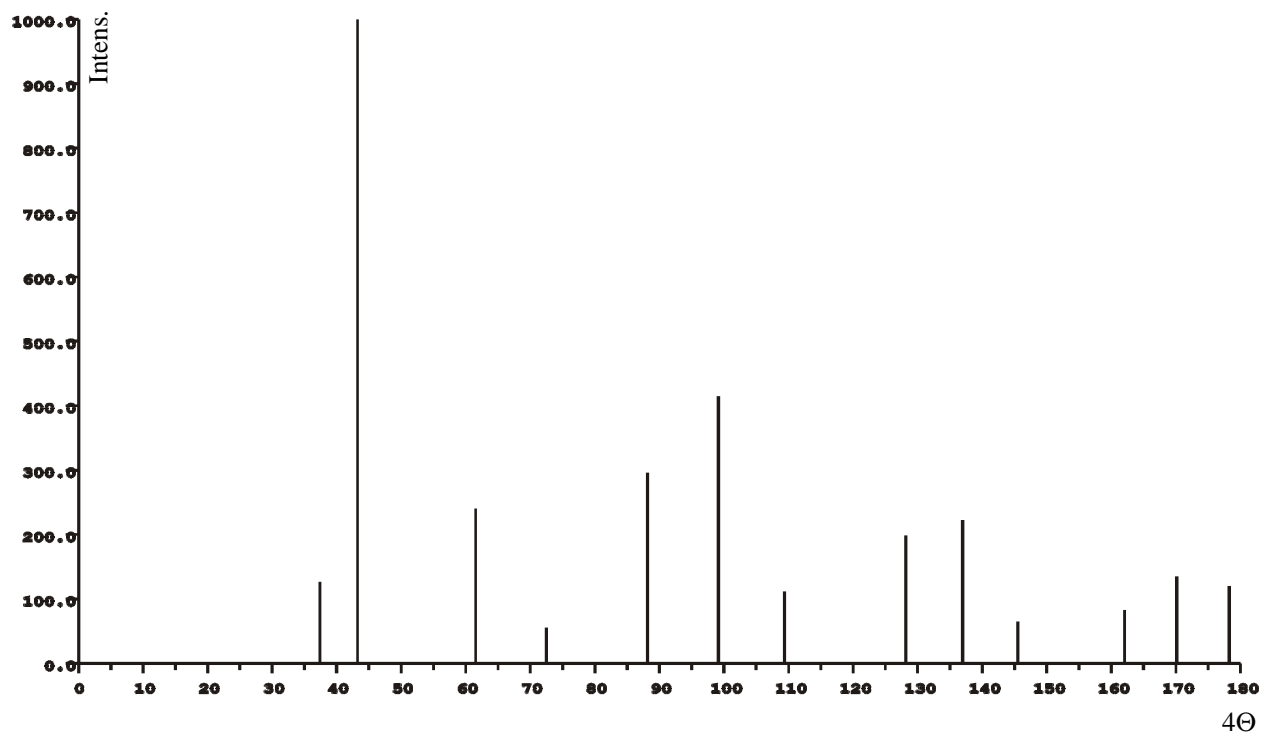
Hf	F1(4)	F2(3)	F3(5)	F4(5)	F5(1)	F6(2)	F7(2)
F1(4)	<b>196,9</b>	307,6	298,0	298,0	402,7	272,8	272,8
F2(3)	<i>100,7</i>	<b>209,4</b>	248,8	248,8	303,1	406,0	406,0
F3(5)	<i>95,3</i>	<i>74,9</i>	<b>206,3</b>	397,9	290,5	255,2	394,7
F4(5)	<i>95,3</i>	<i>74,9</i>	<i>149,4</i>	<b>206,3</b>	290,5	394,7	255,2
F5(1)	<i>164,7</i>	<i>94,7</i>	<i>88,7</i>	<i>88,7</i>	<b>202,8</b>	289,8	289,8
F6(2)	<i>81,8</i>	<i>148,6</i>	<i>73,7</i>	<i>136,3</i>	<i>85,1</i>	<b>219,0</b>	228,0
F7(2)	<i>81,8</i>	<i>148,6</i>	<i>136,3</i>	<i>73,7</i>	<i>85,1</i>	<i>62,7</i>	<b>219,0</b>

**Tabelle 30 :** Auswertung der Pulveraufnahme von TiZrF<sub>6</sub>.

h	k	l	4θ <sub>c</sub>	4θ <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> ·sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> ·sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
1	1	1	37,39	37,41	26,38	26,40	1,27	3
2	0	0	43,24	43,27	23,17	35,22	10,0	10
2	2	0	61,52	61,51	70,34	70,32	2,40	7
3	1	1	72,47	72,49	96,71	96,75	0,55	3
2	2	2	75,82	-	105,50	-	0,05	-
4	0	0	88,11	88,12	140,67	140,69	2,96	9
3	3	1	96,50	96,53	167,05	167,15	0,20	1
4	2	0	99,17	99,23	175,84	176,04	4,15	10
4	2	2	109,38	109,34	211,01	210,85	1,12	2
5	1	1	116,63	116,67	237,38	237,51	0,29	3
3	3	3	116,63	116,67	237,38	237,51	0,03	
4	4	0	128,14	128,07	281,34	281,28	1,99	3
5	3	1	134,77	134,76	307,72	307,67	0,34	2
4	4	2	136,94	136,91	316,51	316,37	1,78	8
6	0	0	136,94	136,91	316,51	316,57	0,45	
6	2	0	145,49	145,50	351,68	351,72	0,65	9

**Tabelle 31** : Aufnahmebedingungen der Pulverdaten von TiZrF<sub>6</sub>

Kamera	Guinier-de Wolff, Firma ENRAF-NONIUS, Delft (Niederlande)		
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> -Strahlung, $\lambda = 154,051$ pm, Graphitmonochromator		
Probenform	Pulver in einer Glaskapillare ( $\varnothing = 0,3$ mm)		
Äußerer Standard	Tiefquarz ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491 pm, c = 540,43 pm)		
Korrektur der Intensitäten	Korrektur der Intensitäten mit Hilfe des Programmes SOS-1		
Temperatur	Raumtemperatur		
Verbindung	TiZrF <sub>6</sub>	Kristallsystem	kubisch
Strukturtyp	ReO <sub>3</sub> -Überstruktur	Raumgruppe	Fm3m
Gitterkonstanten	a = 821,48 pm	Zahl d. Formeleinheiten	4
Intensitäten	abgeschätzt	Röntgendichte	3,03 g/cm <sup>3</sup>
Molvolumen	83,46 cm <sup>3</sup> /mol	Molekulargewicht	253,10 g/mol

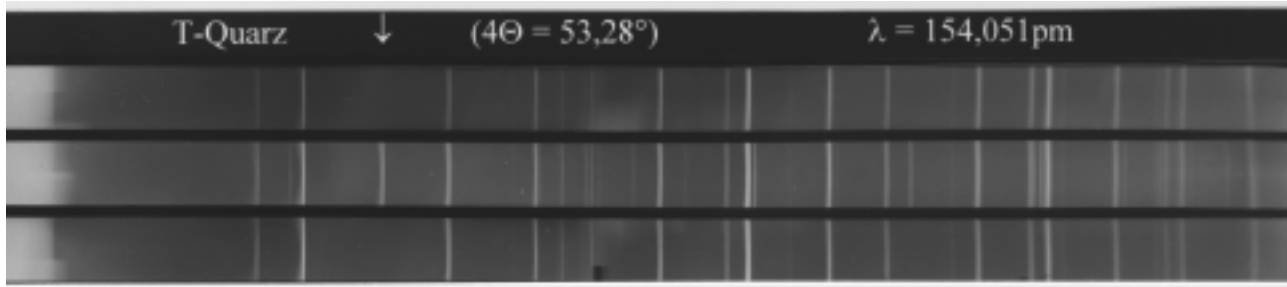
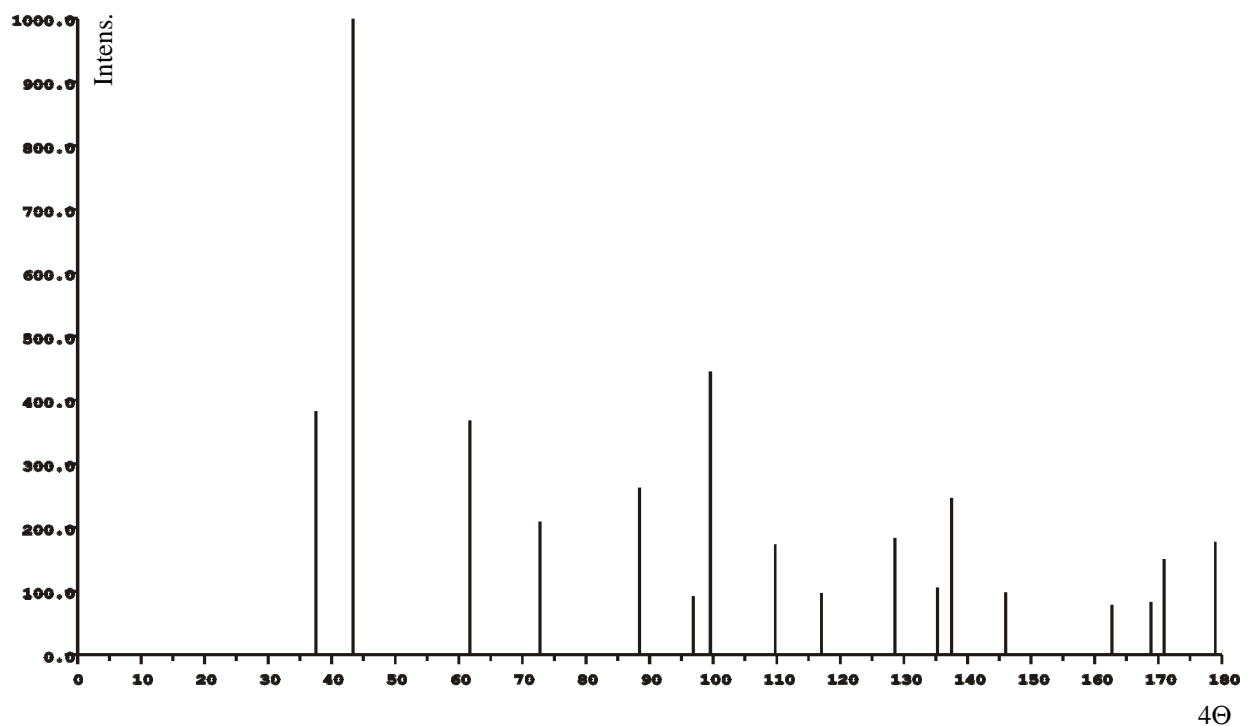
Abb. 24 : Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff von TiZrF<sub>6</sub>Abb. 25 : Simulation einer Pulveraufnahme nach Guinier de Wolff von TiZrF<sub>6</sub>

**Tabelle 32 :** Auswertung der Pulver von TiHfF<sub>6</sub>

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>4θ<sub>c</sub></b>	<b>4θ<sub>o</sub></b>	<b>10<sup>3</sup>·sin<sup>2</sup>θ<sub>c</sub></b>	<b>10<sup>3</sup>·sin<sup>2</sup>θ<sub>o</sub></b>	<b>I<sub>c</sub></b>	<b>I<sub>o</sub></b>
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	37,53	37,47	26,58	26,50	3,8	5
<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	43,40	43,39	35,44	35,41	10	10
<b>2</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	61,76	61,75	70,87	70,85	3,7	5
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	72,76	72,76	97,45	97,45	2,1	3
<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	76,12	76,12	106,31	106,33	0,4	2
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	88,47	88,47	141,75	141,77	2,6	5
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	96,89	96,93	168,32	168,32	0,9	1
<b>4</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	99,57	99,58	177,18	177,20	4,4	7
<b>4</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	109,83	109,74	212,62	212,28	1,7	3
<b>5</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	117,12	117,15	239,20	239,30	0,8	2
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	177,12		239,20		0,2	
<b>4</b>	<b>4</b>	<b>0</b>	128,68	128,66	283,49	283,42	1,8	4
<b>5</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	135,35	135,39	310,007	310,22	1,1	4
<b>4</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	137,54	137,49	318,93	318,73	2,0	3
<b>6</b>	<b>0</b>	<b>0</b>			318,98		0,5	
<b>6</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	146,132	146,20	354,36	354,64	1,0	3

**Tabelle 33 :** Aufnahmebedingungen der Pulverdaten von TiHfF<sub>6</sub>

Kamera	Guinier-de Wolff, Firma ENRAF-NONIUS, Delft (Niederlande)		
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> -Strahlung, $\lambda = 154,051$ pm, Graphitmonochromator		
Probenform	Pulver in einer Glaskapillare ( $\varnothing = 0,3$ mm)		
Äußerer Standard	Tiefquarz ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491 pm, c = 540,43 pm)		
Korrektur der Intensitäten	Korrektur der Intensitäten mit Hilfe des Programmes SOS-1		
Temperatur	Raumtemperatur		
Verbindung	TiHfF <sub>6</sub>	Kristallsystem	kubisch
Strukturtyp	ReO <sub>3</sub> -Überstruktur	Raumgruppe	Fm3m
Gitterkonstanten	a = 818,35 pm	Zahl d. Formeleinheiten	4
Intensitäten	abgeschätzt	Röntgendichte	4,12 g/cm <sup>3</sup>
Molvolumen	82,56 cm <sup>3</sup> /mol	Molekulargewicht	340,37 g/mol

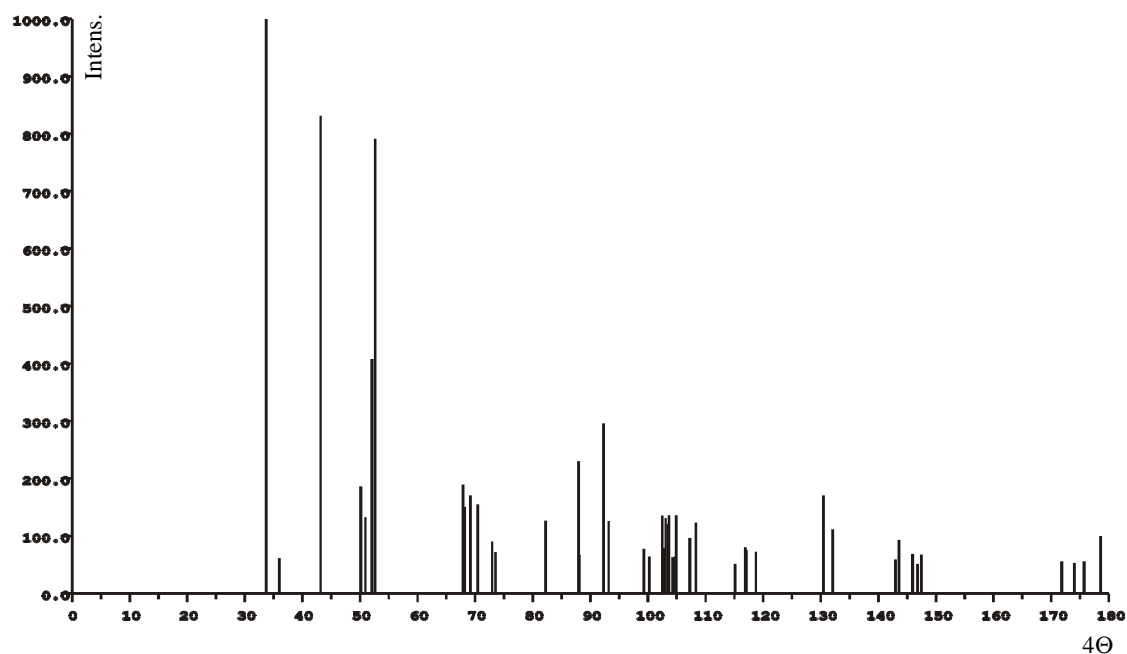
**Abb. 26 :** Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff von TiHfF<sub>6</sub>**Abb. 27 :** Simulation einer Pulveraufnahme nach Guinier de Wolff von TiHfF<sub>6</sub>

**Tabelle 34** : Auswertung der Pulveraufnahme von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>4<math>\theta_c</math></b>	<b>4<math>\theta_o</math></b>	<b>10<sup>3</sup>·sin<sup>2</sup><math>\theta_c</math></b>	<b>10<sup>3</sup>·sin<sup>2</sup><math>\theta_o</math></b>	<b>I<sub>c</sub></b>	<b>I<sub>o</sub></b>
1	1	0	33,687	33,636	21,45	21,39	10,0	10,0
1	1	-1	36,024	35,986	24,50	24,45	0,8	1
2	0	0	43,099	43,064	34,95	34,89	8,2	9
2	0	-2	50,174	50,200	47,17	47,22	1,7	3
0	0	2	50,876	50,860	48,47	48,44	1,5	2
0	2	0	52,129	52,070	50,85	50,74	4,0	5
1	1	-2	52,620	52,639	51,80	51,83	8,0	9
3	1	-2	64,130	64,192	76,28	76,42	1,6	1
2	2	0	68,130	68,069	85,80	85,65	1,5	3
1	1	2	69,046	69,048	88,05	88,05	1,6	2
3	1	0	70,369	70,456	91,35	91,57	1,5	3
2	2	-2	73,481	73,544	99,32	99,49	0,7	1
1	3	0	82,176	82,205	123,15	123,23	1,3	1
4	0	0	87,825	87,779	139,80	139,66	2,3	3
2	2	-3	88,050	88,018	140,48	140,39	0,8	2
1	3	-2	92,262	92,253	153,49	153,47	3,0	3

**Tabelle 35** : Aufnahmebedingungen der Pulverdaten von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Kamera	Guinier-de Wolff, Firma ENRAF-NONIUS, Delft (Niederlande)		
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> -Strahlung, $\lambda = 154,051$ pm, Graphitmonochromator		
Probenform	Pulver in einer Glaskapillare ( $\varnothing = 0,3$ mm)		
Äußerer Standard	Tiefquarz ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , trigonal, $a = 491$ pm, $c = 540,43$ pm)		
Korrektur der Intensitäten	Korrektur der Intensitäten mit Hilfe des Programmes SOS-1		
Temperatur	Raumtemperatur		
Verbindung	NaTiHf <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	Kristallsystem	monoklin
Strukturtyp	AgPdZr <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	Raumgruppe	C2/m
Gitterkonstanten	$a = 917,8$ pm; $b = 683,2$ pm; $c = 779,4$ pm; $\beta = 116,13^\circ$	Zahl d. Formeleinheiten	2
Intensitäten	abgeschätzt	Röntgendichte	1,98 g/cm <sup>3</sup>
Molvolumen	321,6 cm <sup>3</sup> /mol	Molekulargewicht	636,86 g/mol

**Abb. 28** : Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>**Abb. 29** : Simulation einer Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

## 2.4. Strukturbeschreibung von TiM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> (M<sup>IV</sup> = Zr, Hf) und NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Aufgrund ähnlicher Ionenradien von Ti<sup>2+</sup> und Zr<sup>4+</sup> bzw. Hf<sup>4+</sup>, ist das Auftreten einer kubischen ReO<sub>3</sub> Varianten nicht verwunderlich, auch die beobachtete Hochtemperaturvariante mit statistischer Verteilung von Ti<sup>2+</sup> und Hf<sup>4+</sup> auf den Kationenplätzen wird hierdurch verständlich.

Schwierigkeiten bereitet die Erklärung für das abweichende Verhalten einiger Kristalle NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>: Im wesentlichen könnten hierfür drei Ursachen in Frage kommen. Zum einen, ähnlich wie in der Hochtemperaturmodifikation des TiZrF<sub>6</sub> ist die Struktur (nach rascher Abkühlung) noch nicht vollständig geordnet und eine statistische Verteilung einiger Ionen, insbesondere F<sup>-</sup>, möglich. Weiterhin könnte F<sup>-</sup> auf 2d nicht genau auf einer Spiegelebene positioniert sein – Rechnungen in den azentrischen Raumgruppen C2 bzw. Cm ergaben jedoch (vgl. Eingangsbemerkungen) keine Verbesserung der jeweiligen Auslenkungsparameter. Und schließlich könnten spurenweise Verunreinigungen – hauptsächlich wohl Sauerstoff – zu einer Positionsverschiebung (wie etwa im NbOCl<sub>3</sub> u.a.) dieses Teilchens führen.

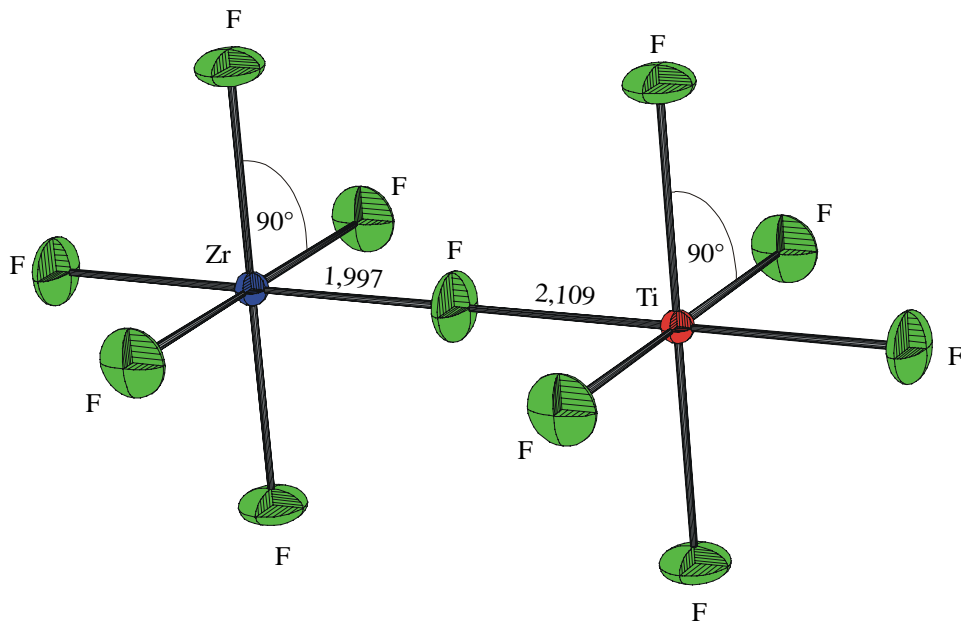
Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß das F(1)-Atom ausschließlich zu Hf<sup>4+</sup> gehört und die beiden Hf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>-Baueinheiten miteinander verknüpft, wobei auch der Abstand d(Hf<sup>4+</sup> - F<sup>-</sup>) mit 202,8 pm deutlich von dem in NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> (d(Hf<sup>4+</sup>-F<sup>-</sup>) = 207,1 abweicht. Die über dieses Atom verknüpften Hf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>-Einheiten bilden Ketten entlang [001] und bei regulärer Besetzung auf der Lage 2d für F(1) zeigt sich der zu [001] orthogonal verlaufende Auslenkungsparameter U<sub>11</sub> stark vergrößert.

Da die Struktur von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> im übrigen mit der von NaVHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> übereinstimmt, kann hier auf den entsprechenden Abschnitt 1.5 verwiesen werden.

### 2.4.1. Primär-/Sekundärstruktur von TiM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> (M<sup>IV</sup> = Zr, Hf)

Wie zu erwarten liegen in TiZrF<sub>6</sub> und TiHfF<sub>6</sub> eckenverknüpfte Oktaeder vor. Sämtliche Ti-F-Abstände betragen hierbei für TiZrF<sub>6</sub> 2,109 Å und sämtliche Zr-F-Abstände 1,997 Å. Die Winkelverhältnisse der ZrF<sub>6</sub>- und TiF<sub>6</sub>-Oktaeder ergeben sich aus der Raumgruppensymmetrie zu 90°. Die ZrF<sub>6</sub>- und TiF<sub>6</sub>-Oktaeder sind jeweils über ein gemeinsame F<sup>-</sup> miteinander eckenverknüpft.

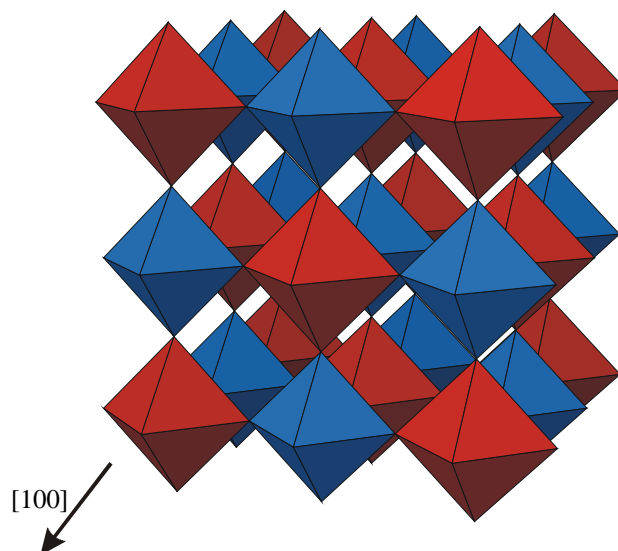




**Abb. 30 :** Eckenverknüpfung der TiF<sub>6</sub>- und ZrF<sub>6</sub>-Polyeder

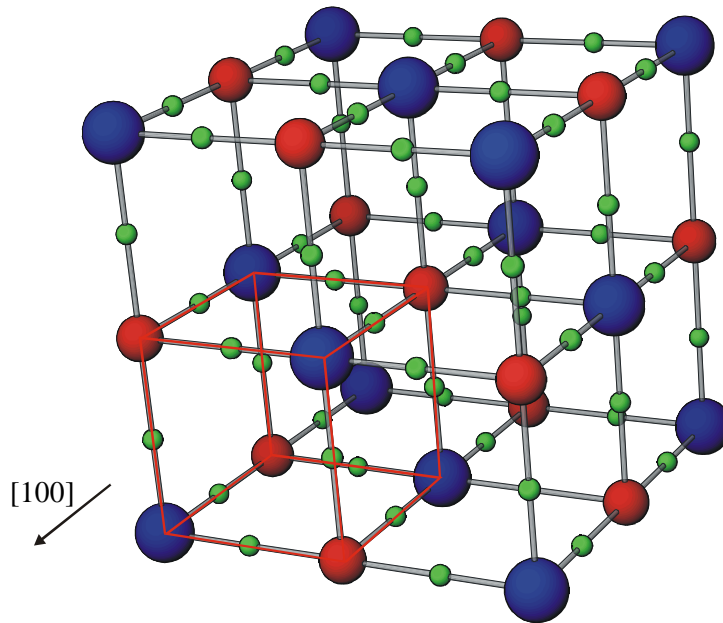
#### 2.4.2. Tertiärstruktur von TiZr/HfF<sub>6</sub>:

Die räumliche Anordnung der Oktaeder ist in Abb. 31 dargestellt, die Positionen der aus Ti<sup>2+</sup>- bzw. Zr<sup>4+</sup>- Ionen aufgebauten Teilgitters entspricht dabei dem NaCl-Typ. Strukturell stellen die geordneten TiZrF<sub>6</sub>- bzw. TiHfF<sub>6</sub>- Phasen Überstrukturen des ReO<sub>3</sub>-Typs dar, bei der die Oktaederlücken streng alternierend von Zr<sup>4+</sup> bzw. Hf<sup>4+</sup> und Ti<sup>2+</sup> besetzt werden. Dies führt zu einer Flächenzentrierung der Elementarzelle und damit zu einer Symmetrienerhöhung.



**Abb. 31 :** Ansicht der Oktaederanordnung in TiZrF<sub>6</sub> entlang [100]

Der Zusammenhang zwischen der geordneten TiZrF<sub>6</sub>-Phase und der ungeordneten Hochtemperaturmodifikation des TiHfF<sub>6</sub> wird anschaulich, indem man die Re-Positionen statistisch mit Ti<sup>2+</sup> und Hf<sup>4+</sup> besetzt. Damit wird dann aus der flächenzentrierten Elementarzelle eine primitive, sie entspricht damit dem ReO<sub>3</sub>-Typ. Abb. 32 illustriert diesen Zusammenhang. Die primitive Elementarzelle ist hierin rot herausgezeichnet.

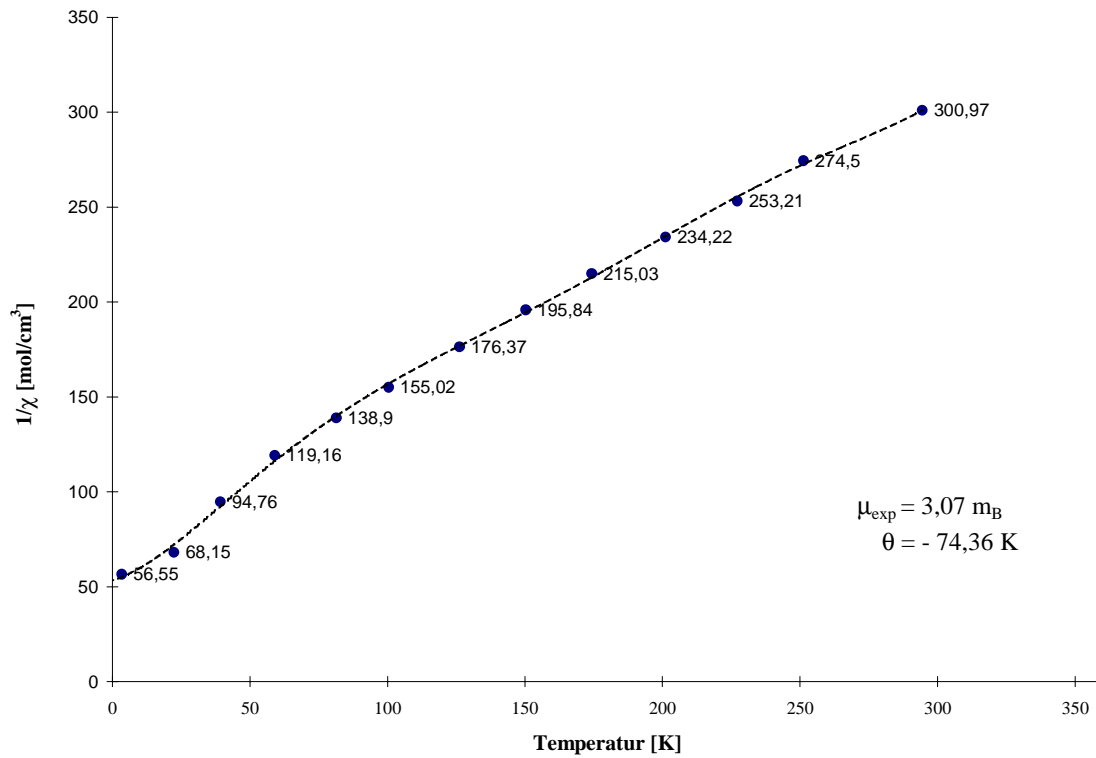


**Abb. 32 :** Darstellung des Zusammenhanges zwischen flächenzentrierter Elementarzelle im TiZrF<sub>6</sub> und primitiver Elementarzelle im TiHfF<sub>6</sub> (Ti<sup>2+</sup> : rot, F<sup>-</sup> : grün, Zr<sup>4+</sup> bzw. Hf<sup>4+</sup> : blau)

## 2.5. Magnetische Eigenschaften

Die paramagnetischen Ti<sup>2+</sup>-Ionen (d<sup>2</sup>-System, theoretischer "spin-only"-Wert :  $\mu_{\text{eff}} = 2,83$  Bohrsche Magnetonen) liegen in der beschriebenen Struktur als isolierte TiF<sub>6</sub>-Oktaeder vor, somit sollte eine kollektive Wechselwirkung in Form von antiferromagnetischem Verhalten nicht zu beobachten sein.

Das effektive magnetische Moment liegt mit  $\mu_{\text{eff}} = 2,90 \text{ m}_B$  (T = 294,5K) durchaus im erwarteten Bereich, allerdings deutet der Verlauf von  $1/\chi_M$  gegen T sowie der hohe  $\theta$ -Wert auf kollektive magnetische Wechselwirkungen hin, möglicherweise ein Hinweis darauf, daß noch Domänen mit statistischer Verteilung vorliegen können. Eine weitere Möglichkeit jedoch wäre das Vorliegen von Ti<sup>3+</sup>, der Ladungsausgleich könnte dabei durch allgegenwärtiges O<sup>2-</sup> erfolgen.



**Abb. 33 :** Graphische Darstellung der magnetischen Messung von TiZrF<sub>6</sub>

**Tabelle 36 :** Ergebnisse der magnetischen Messungen (ermittelt nach dem Curie-Gesetz)

T[K]	$\mu_{\text{eff}}$ TiZrF <sub>6</sub>	$\Delta\mu_{\text{eff}}$
294,5	2,90	0,03
251,3	2,82	0,01
227,2	2,78	0,01
201,1	2,73	0,03
174,3	2,65	0,02
150,4	2,54	0,02
126,2	2,48	0,01
100,4	2,36	0,02
81,4	2,24	0,01
59,0	2,07	0,01
39,3	1,89	0,01
22,4	1,67	0,04
3,5	0,74	0,01

**Tabelle 37** : Reziproke Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur

T[K]	1/χ [mol/cm <sup>3</sup> ]	χ [10 <sup>6</sup> cm <sup>3</sup> /mol]	μ <sub>exp</sub> /μ <sub>B</sub>
294,5	281,47	3552,8	2,80
251,3	253,08	3951,3	2,71
227,2	235,92	4238,7	2,68
201,1	215,42	4642,1	2,73
174,3	198,01	5050,1	2,62
150,4	181,59	5507,0	2,55
126,2	164,25	6088,1	2,48
100,4	144,50	6920,6	2,39
81,4	129,78	7705,6	2,28
59,0	110,33	9063,5	2,16
39,3	87,77	11393,0	1,99
22,4	64,41	15525,1	1,62
3,5	50,90	19645,1	0,71

## 2.6. Maple

Da TiF<sub>2</sub> und somit dessen Struktur nicht bekannt ist, diese aber weitestgehend mit der Struktur von VF<sub>2</sub> übereinstimmen sollte, wird der Madelungsanteil der Gitterenergie von VF<sub>2</sub> anstatt der von TiF<sub>2</sub> zur Berechnung verwendet.

**Tabelle 38** : MAPLE-Berechnung für TiZrF<sub>6</sub>

Atom	n	MAPLE (binär) [kcal/mol]	MAPLE (ternär) [kcal/mol]	n x Δ(bin. – ter.) [kcal/mol]	
V/Ti	1	486,30	503,46	-17,16	
Zr	1	1734,29	1653,66	80,36	
F	6	142,47	153,47	-11,00	
Σ		3075,41	3077,94	2,80	= 0,09 %

Die Abweichung des MAPLE-Wertes der ternären Verbindung von dem der binären Komponenten beträgt nur 0,09 % und erfüllt damit die Bedingung für gut bestimmte Strukturen.

Bei der Berechnung der MAPLE-Wertes von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> mußte berücksichtigt werden, daß das F(1) - Atom nur zu 0,5 die Lage 4i besetzen. Eine statistische (also zufallsverteilte) Besetzung von Atomen auf eine Lage ist mit dem Programm MAPLE nicht möglich. Es können hier nur diskrete, über die Symmetrie erzeugte Atome unterdrückt werden. Im vorliegenden Fall wurde zur Berechnung der MAPLE-Werte so vorgegangen : Als Gitterkonstanten wurden hier die Daten der Pulveruntersuchung zugrunde gelegt, da diese mit der "regulären", isotypen NaPdZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>-Struktur vereinbar sind. Als Lageparameter wurden diejenigen der Einkristalluntersuchung von NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> (siehe Tabelle 20) mit F(1) in ½ ½ 0 verwendet.

**Tabelle 39** : MAPLE-Berechnung für NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Atom	n	MAPLE (binär) [kcal/mol]	MAPLE (quaternär) [kcal/mol]	n x Δ(bin. – ter.) [kcal/mol]
Na	1	125,5	155,5	-30
Ti	1	486,3	523,4	-37,1
Hf	2	1734,3	1643,3	182
F(1)*	1*	125,5	196,3	-70,8
F(2)	2	139,5	152,6	-26,2
F(3)	2	141,3	141,6	-0,6
F(4)	2	141,3	134,2	14,2
F(5)	4	146,7	142,9	15,2
Σ		5636,9	5590,2	46,7 = 0,82 %

\*) Statistisch halbbesetzte Fluorlage

Die Abweichung des MAPLE-Wertes der quaternären Verbindung von dem der binären Komponenten beträgt nur 0,82 % und liegt damit im Rahmen für den Wert, der für eine gut bestimmte Struktur zu erwarten ist.

## 2.7. Schlußbemerkung

Mit der Darstellung von TiZrF<sub>6</sub> und TiHfF<sub>6</sub> ist belegt, daß unter geeigneten Bedingungen ternäre Phasen mit Ti<sup>2+</sup> dargestellt werden können. Weiterhin konnte mit der Darstellung des NaTiHf<sub>2</sub>F<sub>11</sub> eine weitere Ti<sup>2+</sup>-Verbindung synthetisiert werden. Versuche das Ti<sup>2+</sup>-Ion in anderen Strukturen zu stabilisieren (z.B. als KTiF<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>TiF<sub>5</sub> oder gar TiF<sub>2</sub>) sind bislang allerdings gescheitert.

### 3. $\text{KCuM}^{\text{IV}}\text{F}_7$ ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$ )

#### 3.1. Vorbemerkung

Die Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}\text{ZrF}_7$  bzw.  $\text{KM}^{\text{II}}\text{HfF}_7$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{V}$ ) [6], [7] kristallisieren in einem bislang nicht bekannten Strukturtyp (orthorhombisch,  $\text{Cmcm}$ ). Der Einbau eines Ions wie  $\text{Cu}^{2+}$  ist von struktureller Bedeutung, sollte doch infolge der Jahn-Teller-Verzerrung eine lokale Symmetrierniedrigung, meist verbunden mit einem Symmetrieabbau der Gesamtstruktur, eintreten.

#### 3.2. Darstellung von $\text{KCuZrF}_7$

Ein innig verriebenes Gemenge von  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{ZrF}_4$  und  $\text{KF}$  wurde im Verhältnis 1 : 1 : 1 im Argonhandschuhkasten zu je 0,5g in drei einseitig verschweißte Goldrohre gefüllt. Diese wurden mittels flacher Zange zugepresst, in eine Bombenfüllapparatur überführt und ausgeschleust. Die Rohre wurden sodann möglichst schnell an Luft mittels Acetylenbrenner verschweißt. Die so vorbereiteten Proben wurden daraufhin in Quarzglasrohr eingeschmolzen und bei 500, 600 und 700°C drei Wochen lang getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug hier jeweils 20°C/d. Die bei 600°C dargestellte Probe wurde zur röntgenographischen Untersuchung verwendet, sie war kristallin, farblos aber nicht röntgenrein. Die Probe bei 500°C zeigte keine Verbindungsbildung und diejenige bei 700°C die gleichen Eigenschaften wie die Probe bei 600°C.

#### 3.3. Darstellung von $\text{KCuHfF}_7$

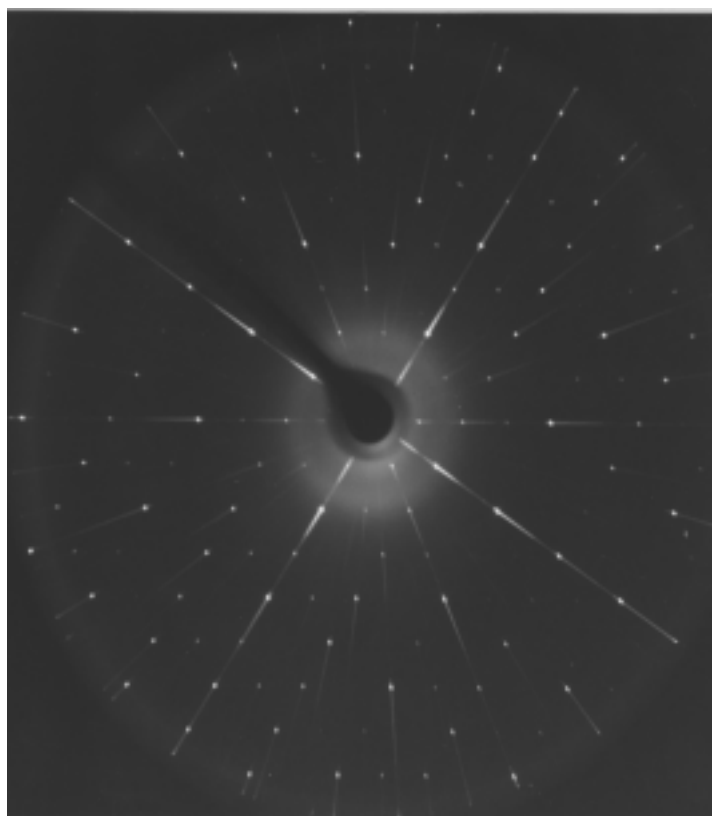
Die Darstellung von  $\text{KCuHfF}_7$  erfolgte völlig analog zur Darstellung von  $\text{KCuZrF}_7$ . Hierzu wurde ein innig verriebenes Gemenge von  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{HfF}_4$  und  $\text{KF}$  im Verhältnis 1 : 1 : 1 im Argonhandschuhkasten zu je 0,5g in drei einseitig verschweißte Goldrohre gefüllt. Diese wurden ebenfalls mittels flacher Zange zugepresst, aus dem Handschuhkasten ausgeschleust und schnellstmöglichst an Luft mittels Acetylenbrenner zugeschweißt. Die so präparierten Proben wurden dann in Quarzglasampullen eingeschmolzen und bei 500, 600 und 700°C drei Wochen lang getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug hier ebenfalls jeweils 20°C/d. Die bei 600°C dargestellte Probe wurde zur röntgenographischen Untersuchung verwendet und waren kristallin farblos aber ebenfalls nicht röntgenrein.

### 3.4. Röntgenographische Untersuchungen

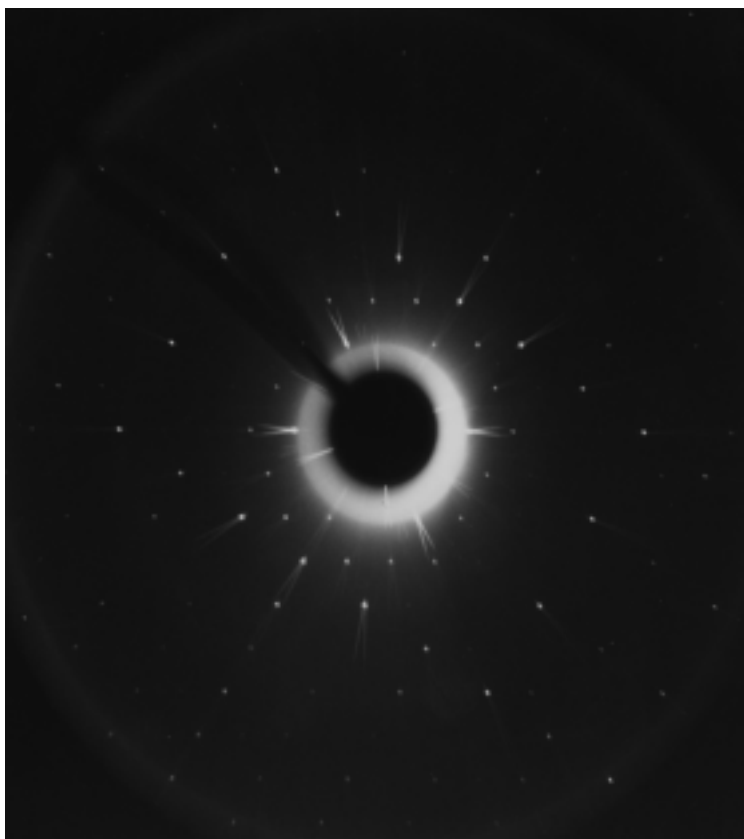
Beide Verbindungen wurden einer Einkristalluntersuchung unterzogen (Siemens AED2). Die sich bei dem sogenannten 'Peak-Hunting' jeweils ergebenden Elementarzellen zeigten orthorhombische Metrik, die aus den Datensätzen abgeleitete Auslöschungsbedingung  $h + k = 2n$  deutet auf eine C-zentrierte Elementarzellen hin.

Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte anhand der Auswertung eines Filmsatzes von KCuZrF<sub>7</sub>, der Ebenen (hk0), (hk1), (hhl) (aufgespannt von den Vektoren [001] und [110]).

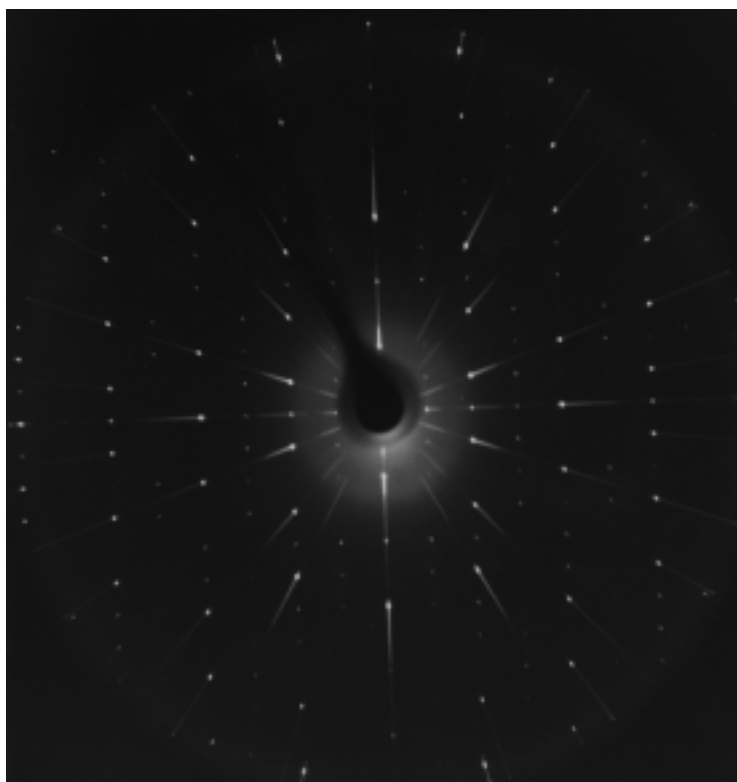
Die Bestimmung der Startpunktlagen erfolgte mit Hilfe des Strukturlösungsprogrammes SHELXS 86 [34], die hieraus ermittelten Werte wurden mit dem Programm SHELXL 93 [35] zur Verfeinerung der Struktur verwendet.



**Abb. 34 :** KCuZrF<sub>7</sub> Präzessionsaufnahme (hk0)-Ebene



**Abb. 35 :** KCuZrF<sub>7</sub> Präzessionsaufnahme (hk1)-Ebene



**Abb. 36 :** KCuZrF<sub>7</sub> Präzessionsaufnahme (hhl)-Ebene



**Tabelle 34 :** Kristallographische Daten von KCuZrF<sub>7</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm ; $D_{2h}^{17}$ (Nr. 63 )
Gitterkonstanten [pm]	a = 829,63 ; b = 1276,46 ; c = 1011,56
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
F(000)	1208,0
Kristallform, -farbe	farblos
Diffraktometer	Siemens AED2
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ , cm <sup>-1</sup> )	67,7
Strahlung	MoK $\alpha$ ; $\lambda$ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations– und Lorentzkorrektur
Meßbereich	2,93° < 2 $\Theta$ < 35,01°
Indexbereich	-13 < h < 13; -20 < k < 20; -16 < l < 16
Anzahl der gemessenen Reflexe	9490
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe; R <sub>i</sub>	1312 ; 2,45 %
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS 86 [34]), Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL-93[35])
Parameterverfeinerung	"full matrix" geringste Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	61
Absorptionskorrektur	HABITUS
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 7,26 % R( F ) = 3,96 %
Ausgleichsfaktoren der Wichtung	a = 0,0180 b = 13,6736
Max. und Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	2,07 / -2,09

**Tabelle 35 :** Kristallographische Daten von KCuHfF<sub>7</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm ; $D_{2h}^{17}$ (Nr. 63 )
Gitterkonstanten [pm]	a = 828,94 ; b = 1277,42 ; c = 1009,99
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
F(000)	1464,0
Kristallform, -farbe	farblos
Diffraktometer	Siemens AED2
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ , cm <sup>-1</sup> )	242,3
Strahlung	MoK $\alpha$ ; $\lambda$ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations– und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,80° < 2 $\Theta$ < 56,30°
Indexbereich	-10 < h < 10; -16 < k < 16; -13 < l < 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	4784
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe; R <sub>i</sub>	720 ; 2,65%
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS 86 [34]), Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL-93[35])
Parameterverfeinerung	"full matrix" geringste Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	60
Absorptionskorrektur	HABITUS
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 6,49 % R( F ) = 2,68 %
Ausgleichsfaktoren der Wichtung	a = 0,0497 b = 0,0000
Max. und Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,60 / -2,45

**Tabelle 36 :** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von KCuZrF<sub>7</sub>. Die Standardabweichungen befinden sich jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
K	0,75951	0,60377	0,25	0,02907	0,06055	0,01575	0	0	-0,01742
	0,00014	0,00012		0,00049	0,00077	0,00037			0,00049
Cu	0,5	0,86618	0,07078	0,01903	0,00765	0,00997	0,00035	0	0
		0,00003	0,00004	0,00021	0,00018	0,00019	0,00012		
Zr	0,5	0,63403	0,56957	0,01314	0,00845	0,00994	0,00006	0	0
		0,00002	0,00003	0,00015	0,00015	0,00015	0,00009		
F(1)	0,5	0	0	0,03266	0,01248	0,04674	0,01049	0	0
				0,00200	0,00144	0,00259	0,00160		
F(2)	0,5	0,91924	0,25	0,03382	0,01668	0,01668	0	0	0
		0,00029		0,00195	0,00147	0,00147			
F(3)	0,5	0,47448	0,61243	0,02492	0,01328	0,01271	0,00031	0	0
		0,00024	0,00024	0,00108	0,00091	0,00091	0,00091		
F(4)	0,5	0,72236	0,11267	0,03480	0,01250	0,01307	0,00153	0	0
		0,00019	0,00024	0,00132	0,00092	0,00094	0,00077		
F(5)	0,5	0,79291	0,61111	0,02325	0,01196	0,01196	-0,00077	0	0
		0,00018	0,00023	0,00105	0,00085	0,00085	0,00071		
F(6)	0,35970	0,63546	0,75	0,01584	0,02578	0,01235	0	0	-0,00025
	0,00031	0,00020		0,00099	0,00114	0,00090			0,00085
F(7)	0,26745	0,62787	0,51489	0,01841	0,02689	0,01706	0,00009	-0,00246	0,00082
	0,00022	0,00014	0,00020	0,00075	0,00075	0,00076	0,00061	0,00062	0,00062

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form : 
$$e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+...+2U_{12}hka^*b^*)}$$

**Tabelle 37 :** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von KCuHfF<sub>7</sub>. Die Standardabweichungen befinden sich jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
K	0,76092	0,60275	0,25	0,02145	0,05469	0,01197	0	0	-0,01738
	0,00022	0,00021		0,00099	0,00132	0,00048			0,00086
Cu	0,5	0,86543	0,07042	0,01360	0,00509	0,00748	0,00057	0	0
		0,00007	0,00008	0,00053	0,00045	0,00048	0,00027		
Hf	0,5	0,63375	0,56951	0,00736	0,00661	0,00667	0,00016	0	0
		0,00002	0,00002	0,00020	0,00019	0,00019	0,00009		
F(1)	0,5	0	0	0,02489	0,00988	0,03639	0,01266	0	0
				0,00361	0,00310	0,00386	0,00282		
F(2)	0,5	0,91912	0,25	0,02135	0,01420	0,00597	0	0	0
		0,00048		0,0322	0,00314	0,00237			
F(3)	0,5	0,47468	0,61225	0,01600	0,00399	0,00628	0,00227	0	0
		0,0029	0,00038	0,00201	0,00180	0,00164	0,00146		
F(4)	0,5	0,72203	0,11175	0,02481	0,00491	0,00681	-0,00081	0	0
		0,00031	0,00041	0,00234	0,00180	0,00172	0,00146		
F(5)	0,5	0,79266	0,61176	0,01498	0,00405	0,00754	0,00118	0	0
		0,00030	0,00039	0,00210	0,00170	0,00165	0,00143		
F(6)	0,36078	0,63465	0,75	0,00528	0,02361	0,00507	0	0	0,00003
	0,00052	0,00031		0,00205	0,00225	0,00175			0,00140
F(7)	0,26786	0,62711	0,51612	0,00801	0,02499	0,00720	-0,00322	-0,00368	0,00086
	0,00039	0,00023	0,00035	0,00155	0,00190	0,00173	0,00105	0,00105	0,00105

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form : 
$$e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+...+2U_{12}hka^*b^*)}$$

**Tabelle 38 :** Motive der gegenseitigen Zuordnung [26] und Koordinationszahlen C.N. von KCuZrF<sub>7</sub>

Atom	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Zr	0/0	0/0	2/2	1/1	1/1	2/2	2/1	8	7,52	70,81
			208,2	216,1	207,1	216,5	200,9			
			234,4							
K	0/0	1/2	2/2	2/2	2/2	1/2	2/1	10	9,72	144,10
		308,7	275,1	297,6	277,4	321,0	270,6			
Cu	1/2	1/2	0/0	1/1	1/1	0/0	2/1	6	4,55	54,85
	185,2	193,5		188,4	206,4		229,1			
C.N.	2	4	4	4	4	4	2			
ECoN <sup>b)</sup>	2,50	3,74	3,69	3,86	3,84	3,38	2,22			
MEFIR <sup>b)</sup>	136,23	143,57	137,99	141,84	138,40	148,47	134,38			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}) = 133 \text{ pm}$  als Startwerte :  $r(\text{K}^{2+}) = 137,64 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Cu}^{2+}) = 52,21 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Zr}^{4+}) = 67,86 \text{ pm}$

**Tabelle 39 :** Motive der gegenseitigen Zuordnung [26] und Koordinationszahlen C.N. von KCuHfF<sub>7</sub>

Atom	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Hf	0/0	0/0	2/2	1/1	1/1	2/2	2/1	8	7,51	70,19
			207,7	215,0	207,4	215,8	200,0			
			230,0							
K	0/0	½	2/2	2/2	2/2	1/2	2/1	10	9,82	145,26
		307,1	275,5	299,2	276,8	379,6	271,6			
Cu	1/2	1/2	0/0	1/1	1/1	0/0	2/1	6	4,57	55,48
	186,0	193,9		187,9	206,2		228,9			
C.N.	2	4	4	4	4	4	2			
ECoN	2,65	3,80	3,66	3,83	3,84	3,41	2,24			
MEFIR	137,06	143,12	137,72	141,41	137,95	148,42	134,49			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$  als Startwerte :  $r(\text{K}^{2+}) = 138,62 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Cu}^{2+}) = 53,03 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Hf}^{4+}) = 67,02 \text{ pm}$

**Tabelle 40** : Interatomare (K-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [KF<sub>10</sub>]-Polyeder in KCuZrF<sub>7</sub>.

K	F1(7)	F2(7)	F3(3)	F4(3)	F5(5)	F6(5)	F7(4)	F8(4)	F9(2)	F10(6)
F1(7)	<b>270,6</b>	535,9	469,1	266,2	475,7	275,1	261,6	466,17	438,1	436,6
F2(7)	163,8	<b>270,6</b>	266,23	469,1	275,1	475,7	466,2	261,6	438,1	436,6
F3(3)	118,5	58,4	<b>275,1</b>	278,32	475,2	551,4	374,8	251,3	458,1	274,1
F4(3)	58,4	118,5	60,8	<b>275,1</b>	551,4	475,2	251,3	374,8	458,1	274,1
F5(5)	120,5	60,3	118,6	172,6	<b>277,4</b>	281,0	500,5	415,3	393,4	547,7
F6(5)	60,3	120,5	172,6	118,6	60,9	<b>277,4</b>	415,3	500,5	393,4	547,7
F7(4)	54,6	110,2	81,6	51,9	121,0	92,4	<b>297,6</b>	277,8	584,0	491,4
F8(4)	110,2	54,6	51,9	81,6	92,4	121,0	55,7	<b>297,6</b>	584,0	491,4
F9(2)	98,1	98,1	103,2	103,2	84,1	84,1	148,8	148,8	<b>308,7</b>	306,5
F10(6)	94,7	94,7	54,1	54,1	132,4	132,4	105,1	105,1	58,2	<b>321,0</b>

**Tabelle 41** : Interatomare (K-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [KF<sub>10</sub>]-Polyeder in KCuHfF<sub>7</sub>.

K	F1(7)	F2(7)	F3(3)	F4(3)	F5(5)	F6(5)	F7(4)	F8(4)	F9(2)	F10(6)
F1(7)	<b>271,6</b>	537,6	266,0	469,4	276,6	476,0	467,5	261,6	438,3	435,9
F2(7)	163,4	<b>271,6</b>	469,4	266,0	476,0	276,6	261,6	467,5	438,3	435,9
F3(3)	58,2	118,2	<b>275,5</b>	478,3	475,2	551,0	375,3	251,3	457,8	272,8
F4(3)	118,2	58,2	60,7	<b>275,5</b>	551,0	475,2	251,3	375,3	457,7	272,8
F5(5)	60,6	120,4	118,7	171,9	<b>276,8</b>	279,2	500,1	414,9	393,8	547,5
F6(5)	120,4	60,6	171,9	118,7	60,6	<b>276,8</b>	414,9	500,1	393,8	547,5
F7(4)	109,9	54,3	81,4	51,7	120,5	92,1	<b>299,2</b>	279,3	584,0	490,3
F8(4)	54,3	109,9	51,7	81,4	92,1	120,5	55,7	<b>299,2</b>	584,0	490,3
F9(2)	98,3	98,3	103,4	103,4	84,6	84,6	148,8	148,8	<b>307,1</b>	306,9
F10(6)	94,65	94,65	54,0	54,0	133,2	133,2	104,8	104,8	58,6	<b>379,6</b>

**Tabelle 42 :** Interatomare (Zr-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [ZrF<sub>8</sub>]-Polyeder in KCuZrF<sub>7</sub>.

Zr	F1(7)	F2(7)	F3(5)	F4(3)	F5(4)	F6(6)	F7(6)	F8(3)
F1(7)	<b>200,9</b>	385,9	301,8	292,1	261,6	390,3	250,0	266,2
F2(7)	<i>147,7</i>	<b>200,9</b>	301,8	292,1	261,6	250,0	390,3	266,2
F3(5)	<i>95,4</i>	<i>95,4</i>	<b>207,1</b>	406,5	243,6	271,4	271,4	409,4
F4(3)	<i>91,1</i>	<i>91,1</i>	<i>156,3</i>	<b>208,2</b>	389,8	274,1	274,1	236,6
F5(4)	<i>77,6</i>	<i>77,6</i>	<i>70,3</i>	<i>133,5</i>	<b>216,1</b>	400,6	400,6	251,3
F6(6)	<i>138,5</i>	<i>73,5</i>	<i>79,7</i>	<i>80,4</i>	<i>135,6</i>	<b>216,5</b>	232,8	409,5
F7(6)	<i>73,5</i>	<i>138,5</i>	<i>79,7</i>	<i>80,4</i>	<i>135,6</i>	<i>65,1</i>	<b>216,5</b>	409,5
F8(3)	<i>75,9</i>	<i>75,9</i>	<i>138,7</i>	<i>65,1</i>	<i>68,4</i>	<i>132,8</i>	<i>132,8</i>	<b>230,4</b>

**Tabelle 43 :** Interatomare (Hf-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [HfF<sub>8</sub>]-Polyeder in KCuHfF<sub>7</sub>.

Hf	F1(7)	F2(7)	F3(5)	F4(3)	F5(4)	F6(6)	F7(6)	F8(3)
F1(7)	<b>200,0</b>	384,9	301,8	290,5	261,6	248,6	388,1	266,0
F2(7)	<i>148,33</i>	<b>200,0</b>	301,8	290,5	261,6	388,1	248,6	266,0
F3(5)	<i>95,6</i>	<i>95,6</i>	<b>207,4</b>	406,2	243,1	271,2	271,2	409,7
F4(3)	<i>90,8</i>	<i>90,8</i>	<i>156,1</i>	<b>207,7</b>	388,6	272,8	272,8	235,8
F5(4)	<i>78,0</i>	<i>78,0</i>	<i>70,2</i>	<i>133,6</i>	<b>215,0</b>	399,1	399,1	251,3
F6(6)	<i>73,4</i>	<i>138,0</i>	<i>79,7</i>	<i>80,2</i>	<i>135,8</i>	<b>215,8</b>	230,8	408,3
F7(6)	<i>138,0</i>	<i>73,4</i>	<i>79,7</i>	<i>80,2</i>	<i>135,8</i>	<i>64,7</i>	<b>215,8</b>	408,3
F8(3)	<i>76,1</i>	<i>76,1</i>	<i>138,9</i>	<i>65,0</i>	<i>68,7</i>	<i>132,7</i>	<i>132,7</i>	<b>230,0</b>

**Tabelle 44** : Interatomare (Cu-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [CuF<sub>6</sub>]-Polyeder in KCuZrF<sub>7</sub>.

Cu	F1(1)	F2(4)	F3(2)	F4(5)	F5(7)	F6(7)
F1(1)	<b>185,2</b>	372,3	273,1	287,2	275,9	275,9
F2(4)	170,3	<b>188,4</b>	287,2	243,6	309,1	309,1
F3(2)	92,26	97,49	<b>193,5</b>	399,3	330,8	330,8
F4(5)	94,2	76,1	173,5	<b>206,4</b>	275,1	275,1
F5(7)	82,8	95,0	102,7	78,2	<b>229,1</b>	443,8
F6(7)	82,8	95,0	102,7	78,2	151,2	<b>229,1</b>

**Tabelle 45** : Interatomare (Cu-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm) sowie Winkel (kursiv) in dem [CuF<sub>6</sub>]-Polyeder in KCuHfF<sub>7</sub>.

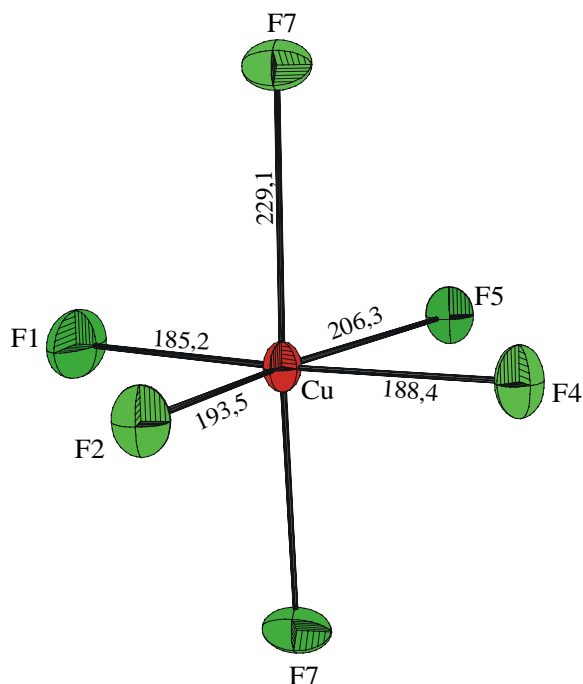
Cu	F1(1)	F2(4)	F3(2)	F4(5)	F5(7)	F6(7)
F1(1)	<b>186,0</b>	372,6	272,8	287,9	275,6	275,6
F2(4)	170,4	<b>187,9</b>	287,9	243,11	309,46	309,5
F3(2)	91,76	97,88	<b>193,9</b>	399,5	329,5	329,5
F4(5)	94,33	76,0	173,9	<b>206,2</b>	276,6	276,6
F5(7)	82,53	95,38	102,1	78,8	<b>228,9</b>	444,1
F6(7)	82,5	95,4	102,1	78,8	151,9	<b>228,9</b>



### 3.5. Strukturbeschreibung

#### 3.5.1. Primärstruktur

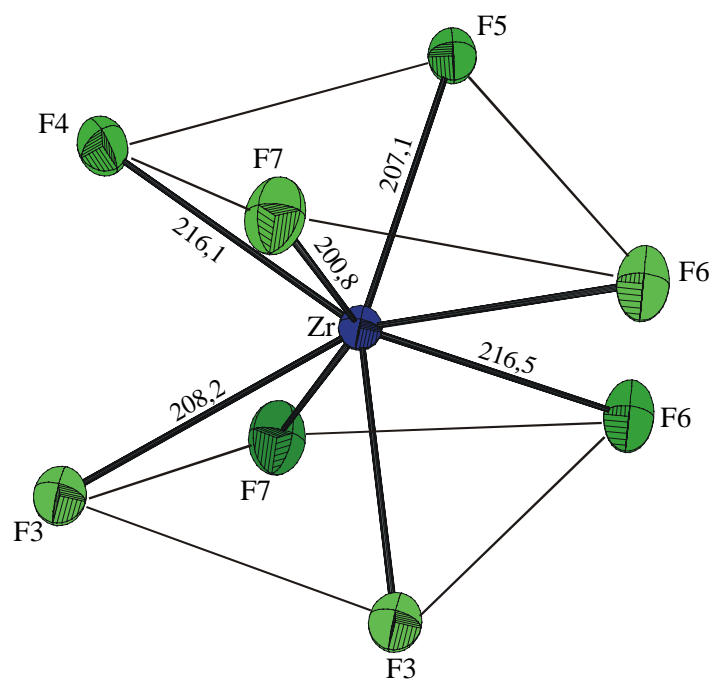
Cu<sup>2+</sup> tritt hier wie erwartet verzerrt oktaedrisch von 6 Fluoridionen umgeben auf (Abb. 37). Hierin sind die Bindungslängen der beiden transständigen F<sup>-</sup> mit je 229,1 pm deutlich im Vergleich zu denjenigen der Äquatorfläche des Oktaeders verlängert (siehe Abb. 37).



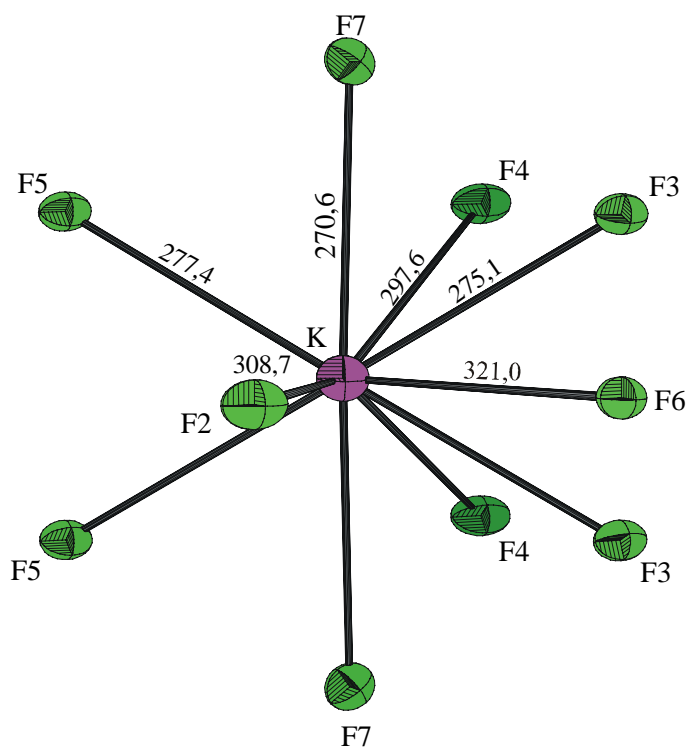
**Abb. 37 :** CuF<sub>6</sub>-Oktaeder in KCuM<sup>IV</sup>F<sub>7</sub> (M<sup>IV</sup> = Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>) mit interatomaren Abständen in pm

Zr<sup>4+</sup> wird von 8 F<sup>-</sup> in Form eines stark verzerrten kubischen Antiprismas koordiniert (die Basisflächen dieses Antiprismas sind in Abb. 38 herausgezeichnet).

Die Koordinationszahl des Kaliums ist 10 ( siehe Abb. 39) .



**Abb. 38 :** Verzerktes kubisches Antiprisma  $M^{IV}F_8$  in  $KCuM^{IV}F_7$  ( $M^{IV} = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ ) mit interatomaren Abständen in pm



**Abb. 39 :**  $KF_{10}$ -Polyeder in  $KCuM^{IV}F_7$  ( $M^{IV} = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ ) mit interatomaren Abständen in pm

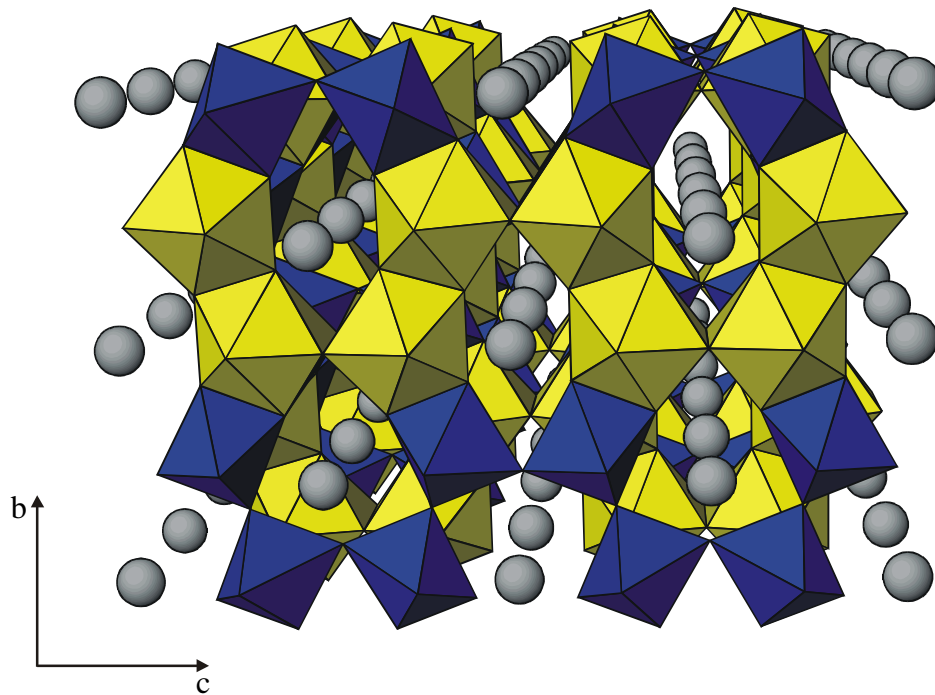
### 3.5.2. Sekundärstruktur

Die [CuF<sub>6</sub>]-Oktaeder sind über gemeinsame Ecken in Zick-Zack-Ketten entlang [001] angeordnet. Die Verbrückung erfolgt über die Fluoratome F(1) und F(2). Die verzerrten, kubischen [ZrF<sub>8</sub>]-Antiprismen bilden ebenfalls Zick-Zack-Ketten, wobei die Verknüpfung der [ZrF<sub>8</sub>]-Einheiten über gemeinsame Kanten erfolgt und ebenfalls entlang [001] verläuft. Die Verbrückung der [ZrF<sub>8</sub>]-Polyeder erfolgt hierbei einerseits über zwei F(3)-Atome, deren verbrückende Kante entlang [001], und andererseits über zwei F(6)-Atome, deren verbrückende Kante entlang [100] weist.

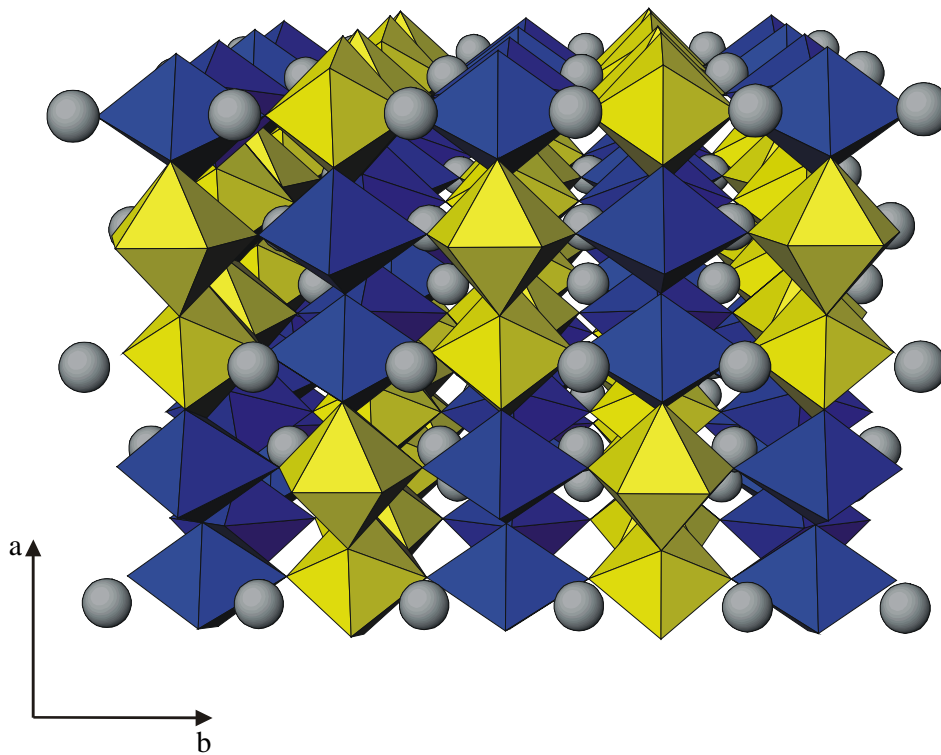
### 3.5.3. Tertiärstruktur

Die aus [CuF<sub>6</sub>]-Oktaeder einerseits und aus verzerrt kubischen [ZrF<sub>8</sub>]-Antiprismen andererseits gebildeten Zick-Zack-Ketten sind miteinander über gemeinsame Kanten zu Schichten senkrecht [100] verbunden. Die verbrückenden Fluoratome sind hierbei F(4) und F(5), die gemeinsam jeweils eine Kante bilden. Durch diese Anordnung entstehen in einer Schicht "hexagonale" Lücken.

Diese Schichten sind entlang [100] mit der Schichtfolge ABAB... angeordnet, wobei die Verknüpfung der Schichten über gemeinsame Ecken erfolgt (siehe Abb. 41, CuF<sub>6</sub>-Polyeder : gelb, ZrF<sub>8</sub>-Polyeder : blau, K<sup>+</sup>-Ionen : grau), die bedingt, daß niemals jeweils zwei [ZrF<sub>8</sub>]- bzw. [CuF<sub>6</sub>]-Polyeder zweier Schichten miteinander in Kontakt treten. Die verbindenden F<sup>-</sup> sind ausschließlich transständige F(7) Atome. Durch diese Anordnung entstehen Kanäle, die die gesamte Struktur entlang [100] durchziehen. In diesen Kanälen werden die Kaliumatome eingelagert (siehe Abb. 40).



**Abb. 40 :** CuF<sub>6</sub><sup>-</sup> bzw. MF<sub>8</sub>-Ketten in KCuM<sup>IV</sup>F<sub>7</sub> (M<sup>IV</sup> = Zr, Hf) längs [100] mit eingelagerten K<sup>+</sup>-Ionen.



**Abb. 41 :** Verknüpfung der Schichten über gemeinsame Ecken in KCuM<sup>IV</sup>F<sub>7</sub> (M<sup>IV</sup> = Zr, Hf)

### 3.5.4. Vergleich zwischen KM<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>F<sub>7</sub> (M<sup>II</sup> = Pd<sup>2+</sup>, V<sup>2+</sup>; M<sup>IV</sup> = Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>), M<sup>I</sup>MnZrF<sub>7</sub> (M<sup>I</sup> = Tl<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) und KCuM<sup>IV</sup>F<sub>7</sub> (M<sup>IV</sup> = Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>)

KPdZrF<sub>7</sub> bzw. KPdHfF<sub>7</sub> (beide orthorombisch, Raumgruppe Pnna) kristallisieren in einem bis dahin völlig unbekannten, eigenen, Strukturtyp, die für KCuZrF<sub>7</sub> gefundene Raumgruppe Cmc<sub>2</sub>m ist höher symmetrisch und stellt eine (minimale) Obergruppe von Pnna dar, die Struktur stellt allerdings aufgrund der verschiedenen Lageparameter der einander entsprechenden Atome und den verschiedenartigen Verknüpfungsmotiven der Polyeder ein wiederum eigenen, neuen Strukturtyp dar. Dies ist ungewöhnlich, denn sehr häufig ist eine Grundstruktur invariant gegenüber Substitution eines vergleichbar großen Kations gegen ein anderes (vgl. z.B. die NaM<sup>II</sup>Zr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>-Struktur). Ist eines der substituierten Ionen ein "Jahn-Teller" Kation, z.B. etwa Cr<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> oder Ag<sup>2+</sup> wird zwar die lokale Symmetrie (und damit im allgemeinen auch die Raumgruppensymmetrie) erniedrigt, die prinzipielle Anordnung jedoch bleibt die gleiche, man beobachtet daher eine unmittelbare Gruppe-Untergruppe-Beziehungen.

Kürzlich dargestellte Verbindungen des Formeltyps M<sup>I+</sup>MnZrF<sub>7</sub> (M<sup>I+</sup> = Tl<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) weisen mit der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/m, Nr.11, einen dritten Strukturtyp auf. Hierbei treten ausschließlich pentagonal-bipyramidale MnF<sub>7</sub>- (für Mn<sup>2+</sup> ungewöhnlich) und ZrF<sub>7</sub>-Polyeder auf, die miteinander alternierend kanten- und eckenverknüpft sind.

Ein direkter Strukturzusammenhang zwischen diesen drei Strukturtypen liegt demzufolge - entgegen aller Erwartung - offensichtlich nicht vor.

### 3.6. Maple

Die Abweichung des MAPLE-Wertes der quaternären Verbindung von den binären Komponenten liegt um etwa 1%. Dies stellt den Grenzwert für eine gut bestimmte Struktur dar.

**Tabelle 46 :** MAPLE-Werte von KCuZrF<sub>7</sub>

Atom	n	MAPLE (binär) [kcal/mol]	MAPLE (quaternär) [kcal/mol]	n x Δ(bin. – ter.) [kcal/mol]	
K	1	108,8	127,4	-18,6	
Cu	1	504,0	534,4	-30,4	
Zr	1	1734,3	1635,9	98,4	
F(1)	0,5	108,8	118,7	-4,95	
F(2)	0,5	108,8	115,4	-3,3	
F(3)	1	141,4	163,1	-21,7	
F(4)	1	141,2	139,0	2,2	
F(5)	1	146,8	145,4	1,4	
F(6)	1	146,8	159,3	-12,2	
F(7)	2	144,4	142,2	2,2	
Σ		3320,9	3306,0	36,5	0,45 %

**Tabelle 47 :** MAPLE-Werte von KCuHfF<sub>7</sub>

Atom	n	MAPLE (binär) [kcal/mol]	MAPLE (quaternär) [kcal/mol]	n x Δ(bin. – ter.) [kcal/mol]	
K	1	108,8	127,2	-18,4	
Cu	1	504,0	533,5	-29,5	
Hf	1	1734,3	1641,2	93,1	
F(1)	0,5	108,8	117,6	-4,4	
F(2)	0,5	108,8	115,1	-3,15	
F(3)	1	141,4	162,9	-21,5	
F(4)	1	141,2	140,7	0,5	
F(5)	1	146,8	145,5	1,3	
F(6)	1	146,8	159,4	-12,6	
F(7)	2	144,4	143,0	1,4	
Σ		3320,9	3312,7	8,2	0,25 %

### 3.7. Schlußbemerkung

Mit der Synthese der Verbindungen KCuZrF<sub>7</sub> und KCuHfF<sub>7</sub> wird ein weiterer Strukturtyp der Formelzusammensetzung M<sup>I</sup>M<sup>II</sup>ZrF<sub>7</sub> bzw. M<sup>I</sup>M<sup>II</sup>HfF<sub>7</sub> gefunden.

Bei diesem Formeltyp jedoch tritt weder das eine – Isotypie – noch eine Strukturverwandschaft – im Sinne einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung – auf und dies trotz :

- vergleichbarer Größe der Kationen M<sup>II</sup> und
- teilweise gleicher Polyeder um M<sup>II</sup> und M<sup>IV</sup>

wobei auffallender Weise für Mn<sup>2+</sup> die ungewöhnliche Koordinationszahl C.N. = 7 auftritt und, im vorliegenden Fall, für M<sup>IV</sup> die bei diesem Formeltyp sonst nicht beobachtete Koordinationszahl C.N. = 8 beobachtet wird.

## 4. SmHfF<sub>6</sub>

### 4.1. Vorbemerkung

Die einzige, bisher bekannte Lanthanoidverbindung im System Ln/M<sup>IV</sup>/F (Ln = Lanthanoid, M<sup>IV</sup> = Zr, Hf) war EuZrF<sub>6</sub> in der vom BaSiF<sub>6</sub> abgeleiteten RbPaF<sub>6</sub>-Struktur [4].

Im Folgenden sollte untersucht werden, inwieweit Eu<sup>2+</sup> durch Sm<sup>2+</sup>, eventuell auch Yb<sup>2+</sup> oder gar Tm<sup>2+</sup> ersetzt werden kann.

### 4.2. Darstellung von SmHfF<sub>6</sub>

Die Darstellung von SmHfF<sub>6</sub> erfolgte in Tantalrohr. Hierzu wurde im Handschuhkasten ein Gemenge von Sm, SmF<sub>3</sub> und HfF<sub>4</sub> im Verhältnis 1 : 2 : 3 im Achatmörser innig verrieben. Es wurden sodann jeweils 0,5 g des Gemenges in insgesamt drei vorher gereinigte und einseitig verschweißte Tantalrohre gefüllt. Deren offene Enden wurden mit Hilfe eines Schraubstocks im Handschuhkasten unter Argon zugeedrückt und diese in eine Bombenumfüllapparatur gebracht. Die zugeedrückten Enden wurden dann im Lichtbogen verschweißt und danach in Quarzampullen eingeschmolzen.

Diese wurden im Kantalröhrenöfen bei Temperaturen von 700, 800 und 900°C drei Wochen lang bei einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 2°/h getempert. Die bei 800°C getemperte Probe enthielt ein homogenes, himbeerrotes, kristallines Pulver. Die Probe bei 700°C zeigte keine Verbindungsbildung und diejenige bei 900°C enthielt neben Resten von SmHfF<sub>6</sub> Zersetzungsprodukte.

### 4.3. Röntgenographische Untersuchungen

Von dem Augenschein nach besten Kristall wurden Weissenberg-Schwenkaufnahmen zur Beurteilung der Kristallqualität angefertigt.

Aufgrund der IPDS (STOE)-Einkristalluntersuchung zeigt sich, daß SmHfF<sub>6</sub> isotyp zu RbPaF<sub>6</sub> in der Raumgruppe Cmma, Nr. 67, Punktgruppe C<sub>2h</sub><sup>21</sup> kristallisiert. Aus dem gemessenen Datensatz läßt sich weiterhin die für die C-Zentrierung notwendige Auslöschungsbedingung  $h + k = 2n$  belegen. Die Vermutung, daß hier eine strukturisotype Verbindung zu RbPaF<sub>6</sub> vorliegt, konnte über eine Guinier-de Wolff-Aufnahme bestätigt und die Gitterparameter bestimmt werden. Zur Abstandsrechnung wurden die hiermit ermittelten Gitterkonstanten zugrunde gelegt. Die



Pulveraufnahme zeigt aber auch deutlich, daß die erhaltene Probe nicht röntgenrein ist, da sich noch Reflexe der Ausgangsverbindungen und hier vor allem SmF<sub>3</sub> und HfF<sub>4</sub> zuordnen lassen.

Als Startpunktlagen dienten die Schweratomlagen des isotypen RbPaF<sub>6</sub>. Die Strukturverfeinerung der Einkristalldaten erfolgte mit dem Programm SHELXL 93 [36]

**Tabelle 48 :** Kristallographische Daten von SmHfF<sub>6</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmma ; $C_{2h}^{19}$ (Nr. 67)
Gitterkonstanten (pm)	a = 753,9(2); b = 1101,5(2) ; c = 534,9(2)
(Guinier-deWolff-Daten [pm])	(a = 751,9(3); b = 1099,5(2); c = 534,4(3))
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
F(000)	752,0
Kristallform, -farbe	rot
Diffraktometer	STOE IPDS
Anzahl belichteter Platten	189
Linearer Absorptionkoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ , cm <sup>-1</sup> )	364,8
Strahlung	MoK $\alpha$ ; $\lambda$ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,7° < 2 $\Theta$ < 28,0°
Indexbereich	-9 < h < 9; -14 < k < 14; -7 < l < 6
Anzahl der gemessenen Reflexe	1824
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe; R <sub>i</sub>	294; 16,1 %
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS 86 [34]), Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL-93[35])
Parameterverfeinerung	"full matrix" geringste Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	24
Absorptionskorrektur	HABITUS
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 5,53 % R( F ) = 2,98 %
Ausgleichsfaktoren der Wichtung	a = 0,0796 b = 0,0000
Max. und Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,66 / -1,51

**Tabelle 49 :** Lageparameter und Koeffizienten der "anisotropen" Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von SmHfF<sub>6</sub>. Die Standardabweichungen befinden sich jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Hf	0,25	0	0	0,00952 0,00028	0,00787 0,00030	0,00889 0,00031	0	0	0
Sm	0	0,25	0,45208 0,00013	0,01307 0,00033	0,00984 0,00033	0,01091 0,00035	0	0	0
F(1)	0,5	0,92598 0,00043	0,15216 0,00097	0,01232 0,00198	0,02025 0,00223	0,02074 0,00251	0,00616 0,00205	0	0
F(2)	0,30959 0,00081	0,87280 0,00059	0,74236 0,00168	0,02181 0,00360	0,02101 0,00332	0,01993 0,00545	-0,0998 0,00183	0,00161 0,00123	0,00231 0,00123

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form :  $e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+\dots+2U_{12}hka^*b^*)}$

**Tabelle 50 :** Motive der gegenseitigen Zuordnung [26] und Koordinationszahlen C.N. von SmHfF<sub>6</sub>

Atom	F(1)	F(2)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Hf	4 / 2 221,0	4 / 1 201,3	8	7,4059	70,60
Sm	2 / 1 251,4	8 / 2 251,4 289,2	10	8,4447	121,51
C.N.	3	3			
ECoN <sup>b)</sup>	2,7991	2,5864			
MEFIR <sup>b)</sup>	139,99	135,68			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus dem nach dem ECoN-Konzept [25] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$  als Startwerte :  $r(\text{Sm}^{2+}) = 118,4 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Hf}^{4+}) = 68,3 \text{ pm}$ .

**Tabelle 51 :** Interatomare (Sm-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm)sowie Winkel (kursiv) in dem [SmF<sub>10</sub>]-Polyeder in SmHfF<sub>6</sub>.

Sm	F1(2)	F2(2)	F3(2)	F4(2)	F5(1)	F6(1)	F7(2)	F8(2)	F9(2)	F10(2)
F1(2)	<b>251,4</b>	271,6	287,4	395,4	351,7	478,3	385,9	274,1	532,0	457,4
F2(2)	65,4	<b>251,4</b>	395,4	287,4	478,3	351,7	274,1	385,9	457,4	532,0
F3(2)	69,8	103,8	<b>251,4</b>	271,6	351,7	478,3	532,0	457,4	385,9	274,1
F4(2)	103,8	69,8	65,4	<b>251,4</b>	478,3	351,7	457,4	532,0	274,1	385,9
F5(1)	88,8	144,1	88,8	144,1	<b>251,4</b>	386,9	407,4	246,8	407,4	246,8
F6(1)	144,1	88,8	144,1	88,8	100,6	<b>251,4</b>	246,8	407,4	246,8	407,4
F7(2)	90,8	60,5	159,5	115,4	97,6	53,8	<b>289,2</b>	271,6	466,5	539,8
F8(2)	60,5	90,8	115,4	159,5	53,8	97,6	56,0	<b>289,2</b>	539,8	466,5
F9(2)	159,5	115,4	90,8	60,5	97,6	53,8	107,5	137,9	<b>289,2</b>	271,6
F10(2)	115,4	159,5	60,5	90,8	53,8	97,6	137,9	107,5	56,0	<b>289,2</b>

**Tabelle 52 :** Interatomare (Hf-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm)sowie Winkel (kursiv) in dem [HfF<sub>8</sub>]-Polyeder in SmHfF<sub>6</sub>.

Hf	F1(2)	F2(2)	F3(2)	F4(2)	F5(1)	F6(1)	F7(1)	F8(1)
F1(2)	<b>201,3</b>	290,0	392,4	293,2	270,1	268,4	246,8	389,2
F2(2)	92,2	<b>201,3</b>	293,2	392,4	389,2	246,8	268,4	270,1
F3(2)	154,3	93,5	<b>201,3</b>	290,0	268,4	270,1	389,2	246,8
F4(2)	93,5	154,3	92,2	<b>201,3</b>	246,8	389,2	270,1	268,4
F5(1)	79,4	134,3	78,8	71,4	<b>221,0</b>	230,8	411,0	410,5
F6(1)	78,8	71,4	79,4	134,3	63,0	<b>221,0</b>	410,5	411,0
F7(1)	71,4	78,8	134,3	79,4	136,9	136,5	<b>221,0</b>	230,8
F8(1)	134,3	79,4	71,4	78,8	136,5	136,9	63,0	<b>221,0</b>

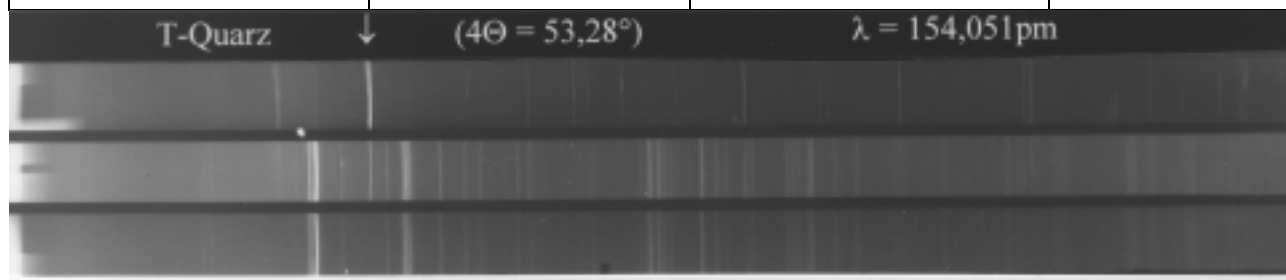
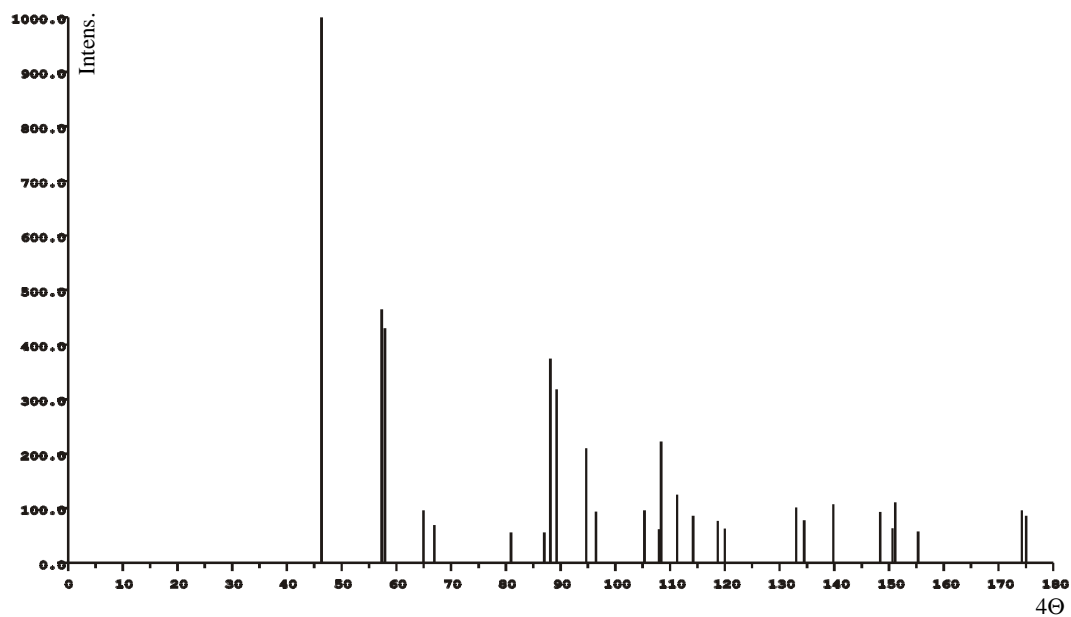
**Tabelle 53 :** Auswertung der Pulveraufnahme von SmHfF<sub>6</sub>

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>4<math>\theta_c</math></b>	<b>4<math>\theta_o</math></b>	<b>10<sup>3</sup>·sin<sup>2</sup><math>\theta_c</math></b>	<b>10<sup>3</sup>·sin<sup>2</sup><math>\theta_o</math></b>	<b>I<sub>c</sub></b>	<b>I<sub>o</sub></b>
				41,80				1
				45,74				9
<b>0</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	46,39	46,50	40,41	40,60	10	10
				53,37				7
				55,35				3
<b>2</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	57,49	57,50	61,61	61,63	4,65	5
<b>2</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	58,03	58,09	62,75	62,88	4,30	2
				61,98				2
				65,82				0,5
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	67,02	67,01	83,11	83,07	0,69	0,5
				71,68				1
				78,82				0,5
<b>2</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	88,31	88,24	141,28	141,05	3,74	2
<b>0</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	94,82	94,77	161,64	161,48	2,10	2
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	96,76	96,71	167,91	167,75	0,94	1
				100,22				1
				101,18				1
<b>0</b>	<b>6</b>	<b>1</b>	105,53	105,52	197,46	197,43	0,97	1
				106,33				1
				107,01				1
<b>4</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	108,62	108,66	208,32	208,43	2,23	2
<b>2</b>	<b>6</b>	<b>0</b>	111,52	111,57	218,66	218,83	1,26	1
<b>2</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	114,35	114,37	228,98	229,05	0,87	1

Die Zusatzreflexe können den Ausgangsverbindungen SmF<sub>3</sub> und HfF<sub>4</sub> zugeordnet werden.

**Tabelle 54** : Aufnahmebedingungen der Pulverdaten von SmHfF<sub>6</sub>

Kamera	Guinier-de Wolff, Firma ENRAF-NONIUS, Delft (Niederlande)		
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> -Strahlung, $\lambda = 154,051$ pm, Graphitmonochromator		
Probenform	Pulver in einer Glaskapillare ( $\varnothing = 0,3$ mm)		
Äußerer Standard	Tiefquarz ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> , trigonal, $a = 491$ pm, $c = 540,43$ pm)		
Korrektur der Intensitäten	Korrektur der Intensitäten mit Hilfe des Programmes SOS-1		
Temperatur	Raumtemperatur		
Verbindung	SmHfF <sub>6</sub>	Kristallsystem	orthorhombisch
Strukturtyp	RbPaF <sub>6</sub>	Raumgruppe	Cmma
Gitterkonstanten	$a = 751,9$ ; $b = 1099,5$ ; $c = 534,4$	Zahl d. Formeleinheiten	4
Intensitäten	abgeschätzt	Röntgendichte	$1,66$ g/cm <sup>3</sup>
Molvolumen	$266,1$ cm <sup>3</sup> /mol	Molekulargewicht	$442,9$ g/mol

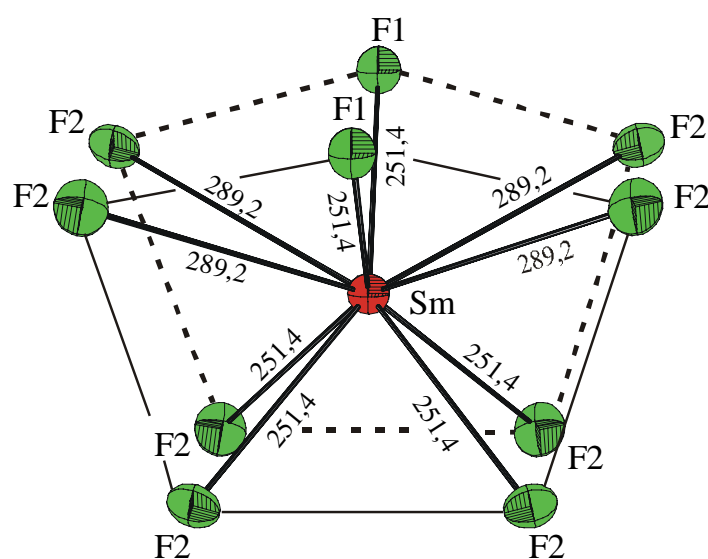
**Abb. 43** : Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff von SmHfF<sub>6</sub>**Abb. 44** : Simulation einer Pulveraufnahme nach Guinier-de Wolff von SmHfF<sub>6</sub>

#### 4.4. Strukturbeschreibung

##### 4.4.1. Primärstruktur

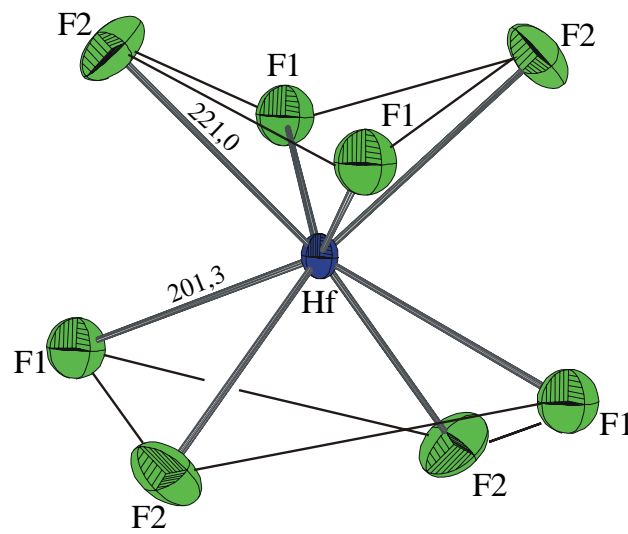
Da die RbPaF<sub>6</sub>-Struktur wiederholt ausführlich beschrieben worden ist [3], sollen an dieser Stelle lediglich einige wichtige Strukturmerkmale vorgestellt werden.

Sm<sup>2+</sup> ist von 10 F<sup>-</sup> verzerrt pentagonal prismatisch umgeben, vgl. Abb. 45, die Sm-F-Abstände sind hierbei im Vergleich mit SmF<sub>2</sub> ( $d_{\text{Sm-F}} = 215 - 250$  pm) etwas aufgeweitet.



**Abb. 45 :** SmF<sub>10</sub>-Polyeder in SmHfF<sub>6</sub>

Hf<sup>4+</sup> ist von 8F<sup>-</sup> in Form eines verzerrten archimedische Antiprismas koordiniert (Abb. 46). Die Hf-F-Abstände variieren hierbei im Bereich zwischen 201-220 pm und sind damit vergleichbar mit den Abständen im HfF<sub>4</sub> ( $d_{\text{Hf-F}} = 203 - 210$  pm), vgl. Abb. 46.



**Abb. 46 :** HfF<sub>8</sub>-Polyeder in SmHfF<sub>6</sub>

#### 4.4.2. Sekundärstruktur

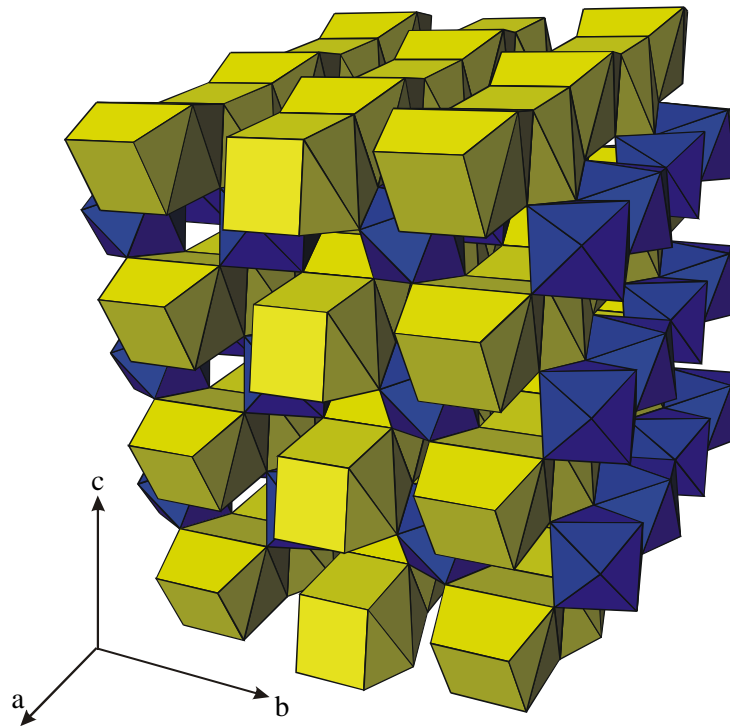
Die Verknüpfung der HfF<sub>8</sub>-Polyeder erfolgt untereinander über gemeinsame Kanten, hierdurch werden Stränge entlang [100] gebildet (siehe Abb. 47). Die Kantenverknüpfung erfolgt hier ausschließlich durch zwei F(1)-Atome. Die SmF<sub>10</sub>-Polyeder sind miteinander über gemeinsame Flächen verbunden. Diese bilden ebenfalls Ketten entlang [100], die Flächenverknüpfung wird hierbei ausschließlich durch vier F(2)-Atome erzeugt.

#### 4.4.3. Tertiärstruktur

Die Verknüpfung dieser Ketten aus HfF<sub>8</sub>- und SmF<sub>10</sub>-Polyeder erfolgt untereinander sowohl über gemeinsame Ecken als auch Kanten unter Bildung einzelner Schichten aus derartigen Polyedersträngen.

Die Abfolge der Polyederschichten in Richtung a und b entspricht der Stapelfolge ABAB... .





**Abb. 47 :** Ansicht der Gesamtstruktur in SmHfF<sub>6</sub> entlang [100] (HfF<sub>8</sub>-Polyeder : blau, SmF<sub>10</sub>-Polyeder : gelb)

#### 4.5. MAPLE

Die Ergebnisse der MAPLE-Berechnung von SmHfF<sub>6</sub> sind in Tabelle 55 dargestellt.

**Tabelle 55 :** MAPLE-Daten von SmHfF<sub>6</sub>

Atom	n	MAPLE (binär) [kcal/mol]	MAPLE (ternär) [kcal/mol]	n x Δ(bin. – ter.) [kcal/mol]	
Sm	1	427,6	445,9	-19,2	
Hf	1	1758,2	1710,0	48,2	
F(1)	2	115,0	149,6	-34,6	
F(2)	4	145,2	131,0	14,2	
Σ		2996,4	2978,9	17,5	0,58 %

Die Abweichung des MAPLE-Wertes der ternären Verbindung von dem der binären Komponenten beträgt hier 0,58 % und liegt damit in dem Bereich der für eine gut bestimmte Struktur zu erwarten ist.

#### 4.6.    Schlußbemerkung

Die bereits vor geraumer Zeit dargestellten Verbindungen  $M^{II}ZrF_6$  ( $M^{II} = Ba, Pb, Eu, Sr$ ) [4] wiesen den auch in der vorliegenden Untersuchung gefundenen RbPaF<sub>6</sub>-Typ auf. Mit der Darstellung von SmHfF<sub>6</sub> ist es nun gelungen, dieser Reihe eine weitere Verbindung hinzuzufügen. Erste Versuche SmZrF<sub>6</sub> darzustellen sind bislang mißlungen, entsprechende Untersuchungen sind jedoch im Gange. Auch mit  $M^{II} = Tm^{2+}, Sc^{2+}, Yb^{2+}$  wurde keine Verbindungsbildung beobachtet.

## 5. "Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>"

### 5.1. Vorbemerkung

Die Darstellung dieser Verbindung ist ein Zufallsprodukt bei dem Versuch der gezielten Darstellung von NaYbZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>. Die erhaltenen Kristalle deuten darauf hin, daß auch ein Fluorozirkonat (IV) mit Yb<sup>2+</sup> demzufolge möglich ist, zumal Zr<sup>4+</sup> (und vermutlich auch Hf<sup>4+</sup>) nicht durch Yb<sup>2+</sup> reduziert wird.

### 5.2. Darstellung von "Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>"

Hierzu wurde ein Gemenge aus NaF, Yb, YbF<sub>3</sub> und ZrF<sub>4</sub> im Verhältnis 3 : 1 : 2 : 6 im Argonhandschuhkasten mittels Achatmörser innig verrieben. Das Gemenge wurde dann in ein einseitig verschweißtes, vorher gereinigtes Tantalrohr gefüllt und mittels Schraubstock zusammengedrückt. Anschließend wurde die Probe in eine Bombenfüllapparatur gegeben und aus dem Handschuhkasten ausgeschleust.

Mit Hilfe der Lichtbogenschweißanlage wurde das Reaktionsgut im Tantalrohr gasdicht zugeschweißt. Die Reaktion wurde dann in einem speziellen Hochtemperaturofen ausgeführt. Hierzu wurde die Probe im Stickstoffstrom innerhalb eines Tages auf eine Temperatur von 1400°C gebracht. Diese Temperatur wurde für einen Tag konstant gehalten und die Probe dann innerhalb weniger Stunden wieder auf Raumtemperatur heruntergekühlt.

Die erhaltene Probe war inhomogen weiß und enthielt tiefgelbe unregelmäßige Kristalle. Zur Einkristalluntersuchung wurde ein morphologisch geeignet erscheinender Kristall unter Sperrflüssigkeit (HOSTINERT, Fa. HOECHST) ausgesucht, in Markröhrchen (Ø = 0,3 mm) gefüllt und Präzessionsaufnahmen zur Beurteilung der Kristallqualität angefertigt.

Von den gelben Einkristallen wurde mit Hilfe der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) eine Elementaranalyse angefertigt, deren Ergebnis das Vorhandensein von Na, Yb und Zr bestätigte. Hierbei kann jedoch Fluor nicht eindeutig von Sauerstoff differenziert werden.

### 5.3. Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulveraufnahme des Produktes ist weder einem eingesetzten Edukt noch der sich aus der Einkristalluntersuchung ergebenden Phase zuzuordnen.

Der gemessene Datensatz der Einkristallmessung verweist mit der Auslöschungsbedingung  $h + k + l = 2n$  und der gefundenen Zellmetrik auf eine kubisch innenzentriert Elementarzelle. Die systematische Auswertung des Datensatzes verweisen auf die Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ , Punktgruppensymmetrie  $O_h^9$ , Nr. 229. Die Startpunktlagenbestimmung erfolgte mit dem Programm SHELXS-86 [34], die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL-93 [35]. Zur Ermittlung der Besetzungsstatistik wurden die Besetzungsfaktoren bei der Strukturrechnung mitverfeinert.

**Tabelle 56 :** Kristallographische Daten von Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Im $\bar{3}m$ ; $O_h^9$ (Nr. 229)
Gitterkonstanten (pm)	a = 1092,2
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
F(000)	1526,4
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Siemens (AED)
Linearer Absorptionkoeffizient $\mu$ (Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> , cm <sup>-1</sup> )	61,8
Strahlung	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> ; $\lambda$ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	2,64° < 2 $\Theta$ < 34,82°
Indexbereich	-17 < h < 17; -17 < k < 17; -17 < l < 17
Anzahl der gemessenen Reflexe	11392
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe; R <sub>i</sub>	319 ; 15,0 %
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [34]), Differenz-Fourier-Synthese (SHELXL-93[35])
Parameterverfeinerung	"full matrix" geringste Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	25
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 4,18 % R( F ) = 2,0 %
Ausgleichsfaktoren der Wichtung	a = 0,0077 b = 1,6687
Max. und Min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	0,91 / -0,97

**Tabelle 57 :** Lageparameter und Koeffizienten den „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>. Die Standardabweichungen befinden sich jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Zr	0	0,27242	0	0,00717	0,00714	0,00717	0	0	0
		0,00005		0,00018	0,00025	0,00018			
Na(1)	0	0,5	0,25	0,02471	0,02471	0,01267	0	0	0
				0,00419	0,00419	0,00655			
Na(2)	0,25	0,25	0,25	0,02836	0,02836	0,02836	-0,00128	-0,00128	-0,00128
				0,00525	0,00525	0,00525	0,00292	0,00292	0,00292
Yb(1)	0	0,5	0,25	0,00785	0,00785	0,00684	0	0	0
				0,00098	0,00098	0,00227			
Yb(2)	0,25	0,25	0,25	0,02115	0,02115	0,02115	0,01271	0,01271	0,01271
				0,00233	0,00233	0,00233	0,00216	0,00216	0,00216
F(1)	0,11513	0,36922	0,11513	0,01524	0,01788	0,01524	-0,00328	-0,00171	-0,00328
	0,00010	0,00014	0,00010	0,00043	0,00076	0,00043	0,00045	0,00062	0,00045
F(2)	0,16312	0,16312	0	0,01753	0,01753	0,01660	0	0	0,00705
	0,00015	0,00015		0,00071	0,00071	0,00112			0,00087

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form : 
$$e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+...+2U_{12}hka^*b^*)}$$

**Tabelle 58 :** Auflistung der Lagen und Besetzungsfaktoren in Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>

Atom	Lage	k	n
Zr	12e	1/4	24
Na(1)	12d	0,10496	10,08
Na(2)	8c	0,07135	6,85
Yb(1)	12d	0,02004	1,92
Yb(2)	8c	0,01198	1,15
F(1)	48k	1/2	48
F(2)	24h	1/4	24

Die Zähligkeit der allgemeinen Lage ist hier 96.

k : Besetzungsfaktor ; n : Anzahl der Atome in der Elementarzelle

**Tabelle 59 :** Motive der gegenseitigen Zuordnung [26] und Koordinationszahlen C.N. von Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>

Atom	F(1)	F(2)	C.N.
Zr	4/1 2,072	4/2 2,145	8
Na(1)	8/2 2,402	0/0	8
Na(2)	6/1 2,461	0 / 0	6
Yb(1)	8/2 2,402	0 / 0	8
Yb(2)	6/1 2,461	0 / 0	6
C.N.	7	2	

**Tabelle 60 :** Interatomare (Zr-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm)sowie Winkel (kursiv) in dem [ZrF<sub>8</sub>]-Polyeder in Na<sub>3</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>.

Zr	F1(1)	F2(1)	F3(1)	F4(1)	F5(2)	F6(2)	F7(2)	F8(2)
F1(1)	<b>207,3</b>	251,5	355,7	251,5	263,8	399,0	399,0	263,8
F2(1)	74,7	<b>207,3</b>	251,5	355,7	263,8	399,0	263,8	399,0
F3(1)	118,2	74,7	<b>207,3</b>	251,5	399,0	263,8	263,8	399,0
F4(1)	74,7	118,2	74,7	<b>207,3</b>	399,0	263,8	399,0	263,7
F5(2)	77,4	77,4	142,2	142,2	<b>214,5</b>	356,3	252,0	252,0
F6(2)	142,2	142,2	77,4	77,4	112,4	<b>214,5</b>	252,0	252,0
F7(2)	142,2	77,4	77,4	142,2	72,0	72,0	<b>214,5</b>	356,3
F8(2)	77,4	142,2	142,2	44,4	72,0	72,0	112,4	<b>214,5</b>

**Tabelle 61** : Interatomare (Na<sup>+</sup>(1) / Yb<sup>2+</sup>(1)-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm)sowie Winkel (kursiv) in dem [Na/YbF<sub>8</sub>]-Polyeder in Na<sub>3</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>.

Na(1)/Yb(1)	F1(1)	F2(1)	F3(1)	F4(1)	F5(1)	F6(1)	F7(1)	F8(1)
F1(1)	<b>240,2</b>	379,44	284,13	251,48	398,47	295,51	479,83	398,47
F2(1)	<i>104,4</i>	<b>240,2</b>	251,5	284,1	398,5	479,8	295,5	398,5
F3(1)	<i>72,5</i>	<i>63,14</i>	<b>240,2</b>	379,44	295,5	398,5	398,5	479,8
F4(1)	<i>63,1</i>	<i>72,52</i>	<i>104,4</i>	<b>240,2</b>	479,8	398,5	398,5	295,5
F5(1)	<i>112,1</i>	<i>112,1</i>	<i>75,9</i>	<i>174,5</i>	<b>240,2</b>	379,4	284,1	379,4
F6(1)	<i>75,9</i>	<i>174,5</i>	<i>112,1</i>	<i>112,1</i>	<i>63,1</i>	<b>240,2</b>	379,44	284,1
F7(1)	<i>174,5</i>	<i>75,9</i>	<i>112,1</i>	<i>112,1</i>	<i>72,5</i>	<i>104,4</i>	<b>240,2</b>	251,48
F8(1)	<i>112,1</i>	<i>112,1</i>	<i>174,5</i>	<i>75,9</i>	<i>104,4</i>	<i>72,5</i>	<i>63,1</i>	<b>240,2</b>

**Tabelle 62** : Interatomare (Na<sup>+</sup>(2)/Yb<sup>2+</sup>(2)-F)-Abstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (beides in pm)sowie Winkel (kursiv) in dem [Na/YbF<sub>6</sub>]-Polyeder in Na<sub>3</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>.

Na(2) / Yb(2)	F1(1)	F2(1)	F3(1)	F4(1)	F5(1)	F6(1)
F1(1)	<b>246,1</b>	492,1	393,5	295,5	393,5	295,5
F2(1)	<i>180,0</i>	<b>246,1</b>	295,5	393,5	295,5	393,5
F3(1)	<i>106,2</i>	<i>73,8</i>	<b>246,1</b>	492,1	393,5	295,5
F4(1)	<i>73,8</i>	<i>106,2</i>	<i>180,0</i>	<b>246,1</b>	295,5	393,5
F5(1)	<i>106,2</i>	<i>73,8</i>	<i>106,2</i>	<i>180,0</i>	<b>246,1</b>	492,1
F6(1)	<i>73,8</i>	<i>106,2</i>	<i>73,8</i>	<i>56,1</i>	<i>123,9</i>	<b>246,1</b>

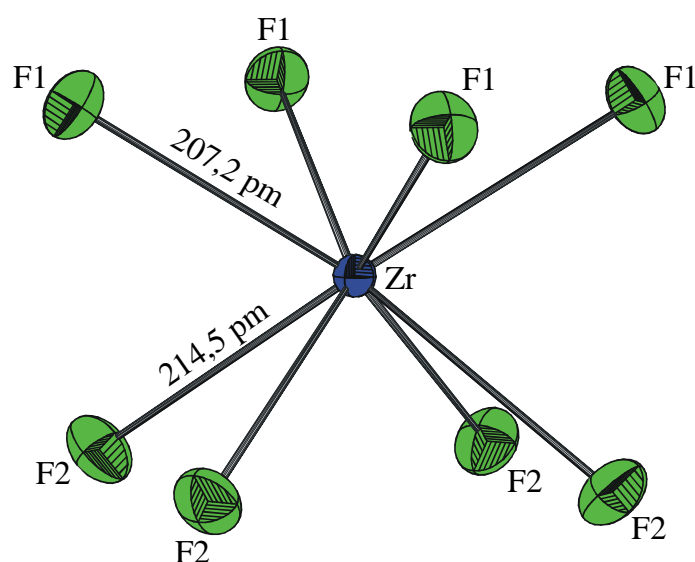


## 5.4. Strukturbeschreibung

Die Strukturlösung zeigt, daß die Lage 12d und die Lage 8c offensichtlich von Na<sup>+</sup> und Yb<sup>2+</sup> statistisch besetzt sind. Das Besetzungsverhältnis auf der Lage 12d von Na<sup>+</sup> : Yb<sup>2+</sup> ergibt sich zu 10 : 2, für das Besetzungsverhältnis auf der Lage 8c von Na<sup>+</sup> : Yb<sup>2+</sup> zu 6 : 2. Hieraus läßt sich zusammen mit dem notwendigen Ladungsausgleich und unter der Annahme von Yb<sup>2+</sup> - d.h. auch die Abwesenheit von O<sup>2-</sup> - die Zusammensetzung Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub> ableiten.

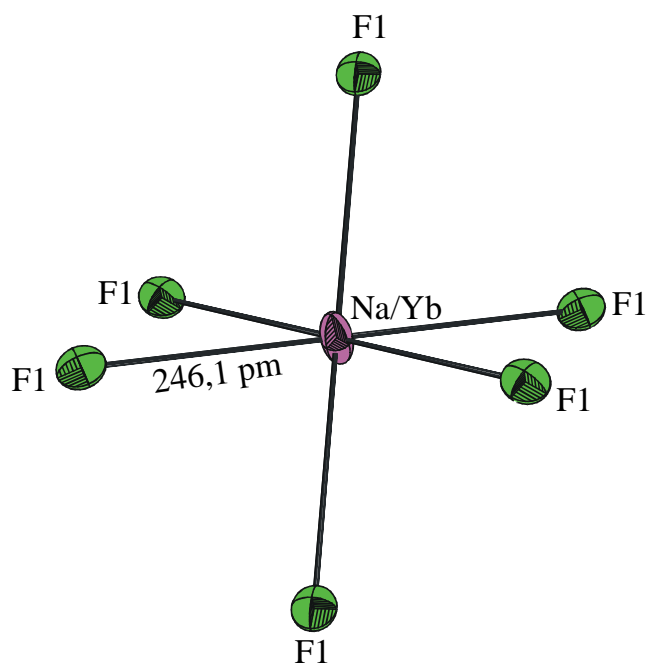
### 5.4.1. Primärstruktur

Zirkon ist hierin von acht F<sup>-</sup> (4 + 4) im Sinne eines verzerrt kubischen Antiprismas umgeben, das Koordinationspolyeder ist in Abb. 49 dargestellt.

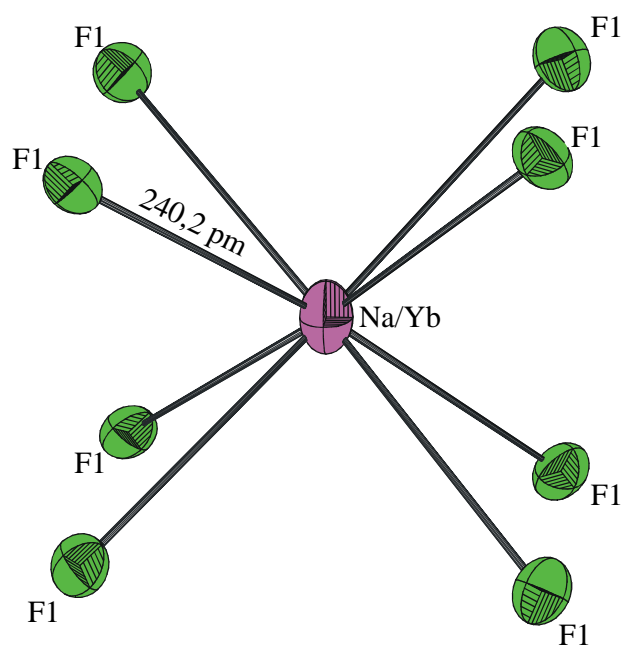


**Abb. 49 :** Darstellung des [ZrF<sub>8</sub>]-Polyeders im "Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>".

Die Na<sup>+</sup>- und Yb<sup>2+</sup>-Ionen sind auf den Lagen 12d (bei würfelförmiger Umgebung) und 8c (oktaedrische Koordination) statistisch verteilt. Die jeweiligen Polyeder sind in Abb. 50 und Abb. 51 dargestellt.



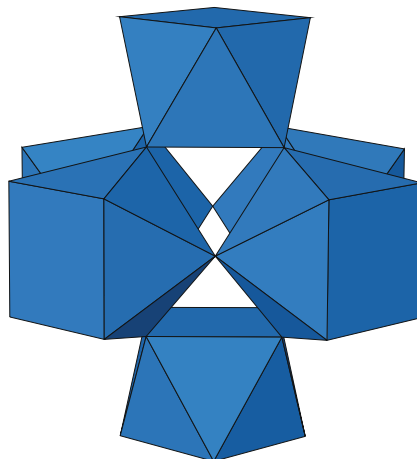
**Abb. 50 :** Darstellung des  $[\text{Na/YbF}_6]$ -Oktaeders im  $\text{Na}_4\text{YbZr}_3\text{F}_{18}$ .



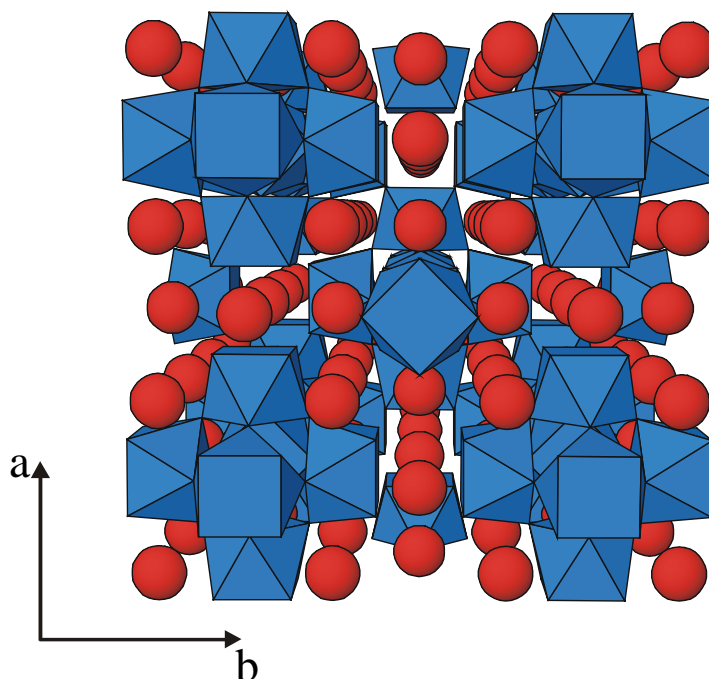
**Abb. 51 :** Darstellung eines  $[\text{Na/YbF}_8]$ -Würfels im  $\text{Na}_4\text{YbZr}_3\text{F}_{18}$ .

## 5.4.2. Sekundärstruktur

Sechs ZrF<sub>8</sub>-Antiprismen ordnen sich oktaedrisch zu voneinander isolierten Baugruppen. Die Verknüpfung der Antiprismen untereinander geschieht über gemeinsame Ecken mit F(2) als Brückenatom zu Zr<sub>6</sub>F<sub>36</sub>-Einheiten (siehe Abb. 52 und 53).

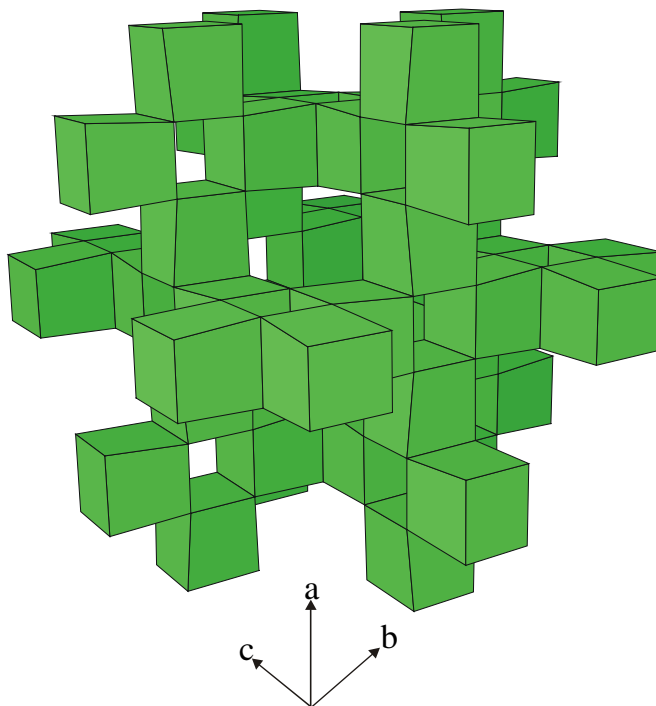


**Abb. 52 :** Darstellung einer Zr<sub>6</sub>F<sub>36</sub>-Einheit in Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>.



**Abb. 53 :** Anordnung der Zr<sub>6</sub>F<sub>36</sub>-Einheiten in Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>. Die [ZrF<sub>8</sub>]-Polyeder sind hier blau die Na<sup>+</sup>/Yb<sup>2+</sup>-Ionen rot dargestellt.

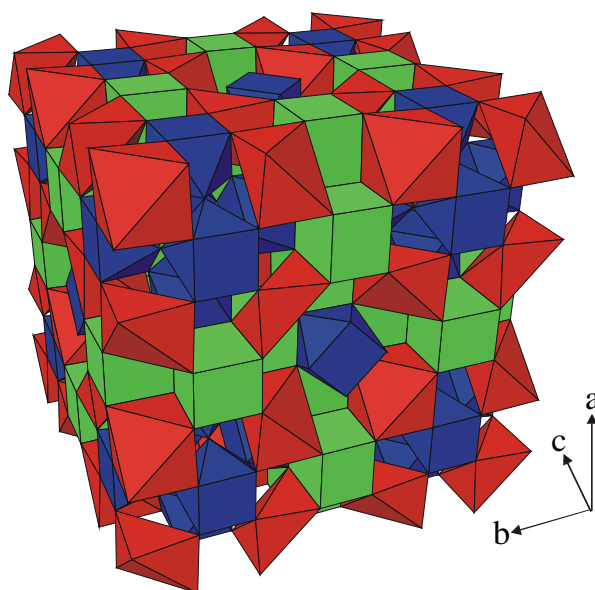
Die  $\text{Na/YbF}_6$ -Oktaeder liegen voneinander isoliert vor, die  $\text{Na/YbF}_8$ -Kuben sind zu Vierergruppen angeordnet, wobei die Verknüpfung über gemeinsame Kanten erfolgt. Derartige Baueinheiten werden untereinander wiederum über gemeinsame Kanten zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft (vgl. Abb. 54) und durchziehen raumnetzartig die gesamte Struktur.



**Abb. 54 :** Verknüpfung der  $\text{Na/YbF}_8$ -Kuben in  $\text{Na}_4\text{YbZr}_3\text{F}_{18}$ .

#### 5.4.3. Tertiärstruktur

Die Gesamtstruktur von  $\text{Na}_4\text{YbZr}_3\text{F}_{18}$  ist in Abb. 55 dargestellt. Hierbei befinden sich die  $\text{Zr}_6\text{F}_{36}$ -Einheiten in die Lücken der aus  $\text{Na/YbF}_8$ -Kuben gebildeten Raumnetzstruktur.



**Abb. 55 :** Gesamtansicht der Struktur von Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>. Die [ZrF<sub>6</sub>]-Polyeder sind hier blau, die Na/YbF<sub>6</sub>-Oktaeder rot und die Na/YbF<sub>8</sub>-Kuben grün dargestellt.

Die Verbindung dieser beiden Teilstrukturen miteinander erfolgt über gemeinsame Kanten. Die Na/YbF<sub>6</sub>-Oktaeder fügen sich ebenfalls via Kantenverbrückung geordnet in die Struktur ein.

### 5.5. Maple

Da mit dem Programm MAPLE keine freie Statistik zu berücksichtigen ist, muß hier eine sinnvolle MAPLE-Berechnung unterbleiben.

### 5.6. Schlußbemerkung

Die Strukturlösung von "Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>" bleibt letztlich aufgrund der statistischen Verteilung der Na<sup>+</sup>- und Yb<sup>2+</sup>-Ionen unbefriedigend, allerdings deutet zumindest die gelbe Farbe und die bisherigen Strukturrechnungen auf die Anwesenheit von Yb<sup>2+</sup> hin. Allerdings muß eine gezielte Synthese dieser Verbindung mit geordneter Besetzung noch erfolgen. Sollte sich die Zusammensetzung durch eine Strukturbestimmung an einer geordneten Phase bestätigen, würde dadurch die Beständigkeit von Yb<sup>2+</sup> neben Zr<sup>4+</sup> eindeutig belegt werden, und es sollte möglich sein, weitere Fluorverbindungen mit Yb<sup>2+</sup> mit M<sup>IV</sup> (M<sup>IV</sup> = Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>) darstellen zu können.

## 6. Zusammenfassung :

Erstmals dargestellt und röntgenographisch charakterisiert wurden :

### 6.1. $\text{NaVHf}_2\text{F}_{11}$

$\text{NaVHf}_2\text{F}_{11}$  (grün, monoklin,  $C2/m - C_{2h}^3$  (Nr.12);  $a = 910,5$  pm,  $b = 675,9$  pm,  $c = 773,6$  pm,  $\beta = 116,1^\circ$ ;  $Z = 2$ ).  $\text{NaVHf}_2\text{F}_{11}$  kristallisiert isotyp zu  $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$ . Hierbei ist das  $\text{V}^{2+}$ -Kation von sechs  $\text{F}^-$   $4 + 2$  nahezu regulär oktaedrisch umgeben. Hafnium ist siebenfach ( $1 + 1 + 2 + 1 + 2$ ) verzerrt pentagonalbipyramidal von Fluor koordiniert. Die  $\text{VF}_6$ -Oktaeder und  $\text{HfF}_7$ -Polyeder bilden Schichten aus in der Stapelfolge ABCDA... .

### 6.2. $\text{TiZrF}_6$

$\text{TiZrF}_6$  (rotbraun, kubisch,  $Fm\bar{3}m - O_4^5$  (Nr. 225);  $a = 821,0$ ,  $Z = 4$ ).  $\text{TiZrF}_6$  kristallisiert in der geordneten  $\text{ReO}_3$ -Struktur wobei sowohl  $\text{Ti}^{2+}$  als auch  $\text{Zr}^{4+}$  regulär oktaedrisch von sechs  $\text{F}^-$ -Ionen umgeben sind. Hierin sind die  $\text{TiF}_6$ - und  $\text{ZrF}_6$ -Oktaeder streng alternierend angeordnet. Der leicht erhöhte "spin-only-Wert" deutet allerdings auf zum Teil nicht ganz geordnete Bereiche hin.

### 6.3. $\text{TiHfF}_6$ (geordnet)

$\text{TiHfF}_6$  (rotbraun, kubisch  $Fm\bar{3}m - O_4^5$  (Nr. 225);  $a = 818,4$ ,  $Z = 4$ ).  $\text{TiZrF}_6$  kristallisiert isotyp zu  $\text{TiZrF}_6$ . Die Bestimmung der Strukturangaben beruhen auf der Auswertung von Pulverdaten.

### 6.4. $\text{TiHfF}_6$ (ungeordnet)

$\text{TiHfF}_6$  (rotbraun, kubisch  $Pm\bar{3}m - O_h^5$  (Nr. 221);  $a = 392,2$ ). Ungeordnete Hochtemperaturphase mit statistischer Besetzung der Oktaederlücken ( $\text{ReO}_3$ -Typ). Dies führt zur Symmetrierniedrigung unter Verlust der Flächenzentrierung.

### 6.5. $\text{NaTiHf}_2\text{F}_{11}$

$\text{NaTiHf}_2\text{F}_{11}$  (gelb, monoklin,  $C2/m - C_{2h}^3$  (Nr.12);  $a = 917,8$  pm,  $b = 683,2$  pm,  $c = 779,4$  pm,  $\beta = 116,1^\circ$ ,  $Z = 2$ ). Kristallisiert isotyp zu  $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$ . Die Isotypie wird durch die Pulverdaten eindeutig bestätigt. Einzelne, isolierte Einkristalle zeigten jedoch in einem Teilbereich eine merkliche Abweichung von den Pulverdaten.

**6.6. KCuZrF<sub>7</sub>**

KCuZrF<sub>6</sub> (farblos, orthorhombisch, Cmc<sub>2</sub>m -  $D_{2h}^{17}$  (Nr. 63); a = 829,6 pm, b = 1276,5 pm, c = 1011,6 pm, Z = 8). KCuZrF<sub>7</sub> kristallisiert in einem bislang unbekannten Strukturtyp. Wie zu erwarten bedingt Cu<sup>2+</sup> als d<sup>9</sup>-Spinsystem eine Jahn-Teller-Verzerrung, die zur verzerrt oktaedrischen Koordination durch F<sup>-</sup> führt. Das Zr<sup>4+</sup> ist hier verzerrt antiprismatisch durch acht F<sup>-</sup> koordiniert. Die aus [CuF]<sub>6</sub>-Oktaeder einerseits und aus [ZrF<sub>8</sub>]-Antiprismen andererseits gebildeten Zick-Zack-Ketten sind miteinander über gemeinsame Kanten zu Schichten parallel [001] verbunden. Durch diese Anordnung entstehen in einer Schicht "hexagonale" Lücken. Diese Schichten sind entlang [100] mit der Schichtfolge ABAB... angeordnet, wobei die Verknüpfung der Schichten über gemeinsame Ecken erfolgt. Durch diese Anordnung entstehen Kanäle, die die gesamte Struktur entlang [100] durchziehen. In diesen Kanälen werden die Kaliumatome eingelagert.

**6.7. KCuHfF<sub>7</sub>**

KCuHfF<sub>7</sub> (farblos, orthorhombisch, Cmc<sub>2</sub>m -  $D_{2h}^{17}$  (Nr. 63); a = 829,6 pm, b = 1276,5 pm, c = 1011,6 pm, Z = 8). KCuHfF<sub>7</sub> kristallisiert isotyp zu KCuZrF<sub>7</sub>.

**6.8. SmHfF<sub>6</sub>**

SmHfF<sub>6</sub> (himbeerrot, orthorhombisch, Cmma -  $C_{2h}^{19}$  (Nr. 67); a = 751,9 pm, b = 1099,5 pm, c = 534,4 pm, Z = 4). SmHfF<sub>6</sub> kristallisiert in der RbPaF<sub>6</sub>-Struktur. Hierin ist das Sm<sup>2+</sup>-Ion pentagonal prismatisch von zehn F<sup>-</sup> umgeben, Hf<sup>4+</sup> wird von acht F<sup>-</sup> im Sinne eines Dodekaeders koordiniert. Die Dodekaeder sind miteinander über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft, die entlang [100] verlaufen. Die Sm<sup>2+</sup>-Ionen befinden sich zwischen den Ketten.

**6.9. "Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>"**

"Na<sub>4</sub>YbZr<sub>3</sub>F<sub>18</sub>" (gelb, kubisch, Im  $\bar{3}m$  -  $O_h^9$  (Nr. 229); a = 1092,2 pm, Z = 4). Die Verbindung wurde in Form einer teilweise ungeordneten (Hochtemperatur) Phase erhalten, besetzen doch Na<sup>+</sup>- und Yb<sup>2+</sup>- Ionen statistisch 12d mit achtfacher (Na<sup>+</sup> : Yb<sup>2+</sup> = 10 : 2) und 8c mit sechsfacher (Na<sup>+</sup> : Yb<sup>2+</sup> = 6 : 2) Koordination. Zirkon ist im Sinne eines tetragonalen Antiprismas von 8 Fluorionen (4 + 4) koordiniert. Diese Antiprismen ordnen sich zu eckenverknüpften, oktaedrisch angeordneten Sechsergruppen in deren Zwischengitterplätzen Na<sup>+</sup> und Yb<sup>2+</sup> eingelagert werden.

## IV. Literaturverzeichnis

- [1] R. L. Davidovich; Russ. J. Coord. Chem., **24** (1998) 751 - 768
- [2] D. Reinen, F. Steffens, Z. anorg. allg. Chem. ,**441** (1978) 63 - 82
- [3] J. H. Burns, H. A. Levy, Acta Cryst., **B24** (1968) 1675
- [4] B. Mehlhorn, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., **425** (1976) 180 - 188
- [5] Y. Gao, J. Guery, Eur. J. Solid State Chem., **29** (1992) 1285
- [6] M. Müller, B. G. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem., **553** (1987) 196
- [7] Rainer Schmidt, Dissertation
- [8] M. El-Ghozzi, D. Avignant, M. Guillot, J. Solid State Chem. **108** (1994) 51
- [9] H. Bialowons, B. G. Müller, Z. Anorg. Allg. Chemie, **622** (1996) 1187
- [10] M. H. Kettani, D. Avignant, J. Metin, Ata Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., **51** (1995) 2207
- [11] B. G. Müller, Z. Anorg. Allg. Chemie, **553** (1987) 205
- [12] J. P. Laval, A. Abouz, J. Solid State Chem., **101** (1992) 18
- [13] A. Guinier, C. R. Acad. Sci. **204** (1937) 1115 - 1116
- [14] A. Guinier, Ann. Phys. (Paris) **12** (1933) 161
- [15] P. M. De Wolff, Acta Cryst. **1** (1948) 207
- [16] A. Simon, J. Appl. Cryst. **3** (1970) 11
- [17] J. Soose, G. Meyer, Staatsexamensarbeit J. Soose, Universität Gießen (1980)
- [18] K. Weissenberg, Z. Phys. **23** (1924) 229 - 238
- [19] M. J. Buerger, The precession method in x-ray cristallography, Wiley (1964)
- [20] A. L. Patterson, Phys. Rev. **46** (1934) 372 - 376
- [21] D. Haker, J. S. Kasper, J. Chem. Phys. **15** (1947) 882-884
- [22] D. Sayre, Acta Cryst. **5** (1952) 60 - 65
- [23] W. Cochran, M. M. Woolfson, Acta Cryst. **8** (1955) 1
- [24] W. Klemm, Magnetochemie, Leibzig (1936)
- [25] R. Hoppe, Angew, Chem. Int. Ed. **9** (1970) 25
- [26] R. Hoppe, Angew. Chem **92** (1980) 106
- [27] P. Niggli, "Grundlagen der Stereochemie", Basel (1945)
- [28] R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. **283** (1956) 196



- [29] R. Hoppe, Angew. Chem. **78** (1966) 52
- [30] R. Hoppe, Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, Amsterdam 1975, S. 127
- [31] R. Hübenthal, Dissertation **D26** (1991), Universität Gießen
- [32] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe, J. Appl. Cryst. **10** (1977) 13
- [33] W. Herrendorf, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Dissertation Karlsruhe 1993
- [34] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen 1986
- [35] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen 1993
- [36] J. Soose, G. Meyer, Staatsexamensarbeit J. Soose, Universität Gießen (1980)